Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

156. BAND, 3. HEFT

MIT 11 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 9. MAI 1957)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1957

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28/30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 156 — **Inhaltsverzeichnis** — Heft 3

Originalabhandlungen — Seite

Pungor, E., und **Hollós E. Rokosinyi,** Mechanismus der Adsorptionsindikation des Metanilgelbs. Mit 6 Textabbildungen 161

Flaschka, H., S. Khalafalla und **F. Sadek,** Über die Verwendung komplexchemischer Verdrängungsreaktionen bei polarographischen Analysen. I. Theorie und Bestimmung von Thorium in reinen Lösungen. Mit 5 Textabbildungen 169

Rao, K. Bhaskara, H. S. Gowda and **G. Gopala Rao,** Vanadametry–Estimation of Arsenite — Use of Iodine Monochloride and Osmium Tetroxide as Catalysts 180

Mukerjee, H. G., Electro-Migration on Paper in the Separation of Ions. Part IV 184

Mukerjee, H. G., Electro-Migration on Paper in the Separation of Ions. Part V 189

Szekeres, L., und **E. Bakács-Polgár,** Die Bestimmung von Alkalihydroxyden neben Alkalicarbonaten nach der Fällungsmethode 194

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie an der L. Eötvös Universität, Budapest

Mechanismus der Adsorptionsindikation des Metanilgelbs

Von

E. Pungor und Hollós E. Rokosinyi

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 13. Juli 1956)

Schulek u. Pungor[4–9] befaßten sich in den vergangenen Jahren in mehreren Mitteilungen mit der Frage der Adsorption und damit verbunden auch mit der Theorie der Adsorptionsindicatoren. Sie haben bereits im Jahre 1950 aus dem Verhalten von p-Äthoxychrysoidin[5] sowie der Fajansschen Adsorptionsindicatoren[5] die Schlußfolgerung gezogen, daß die Materialkonstanten (Dissoziationskonstante, Löslichkeit usw.) des adsorbierten Farbstoffs in bedeutendem Maße von der Qualität und Quantität der an der Oberfläche befindlichen Ionen abhängen. Der Endpunkt tritt deshalb auf, weil sich die Art der an der Niederschlagsoberfläche befindlichen Eigen-Ionen im Äquivalenzpunkt ändert. Die Indicatoren, die an der Oberfläche zu einer Säure-Base-Reaktion fähig sind, können bei bestimmtem p_H-Wert im Endpunkt der Titration einen Farbenumschlag verursachen, welcher mit dem Säure-Base-Umschlag übereinstimmt. Bei den salzbildenden Adsorptionsindicatoren wird die Löslichkeit des an der Oberfläche gebildeten Salzes geringer, als wenn das Salz in Abwesenheit von Fremdstoff-Oberflächen hergestellt wird, — es kommt daher im Endpunkt der Titration an der Oberfläche mit dem Indicatorfarbstoff ein Niederschlag zustande, dessen Farbe zur Indikation geeignet ist.

Die Mitteilung von Bognár u. Murguly[1], die das von Kolthoff[3] für Chloridbestimmungen empfohlene Metanilgelb im Rahmen ihrer geistreichen Versuche zur Titration von Jodid verwendeten, lenkte unsere Aufmerksamkeit auf ein neues interessantes Glied der Adsorptionsindicatoren. Bognár u. Murguly stellten im Zusammenhange mit der Frage der Indikation fest, daß das Metanilgelb auf zweierlei Arten indiciert. In neutralem Medium ist die Farbe des Indicators bei Haloidüberschuß gelb und bei Silberüberschuß rot. In saurem Medium erhält man bei Haliodüberschuß eine blaue und bei Silberüberschuß eine rote Farbe. Ferner stellten sie fest, daß bei der Titration der Jodid-Ionen bereits in schwach essigsaurem Medium der Umschlag von Blau zu Rot beobachtet werden kann, während man im Falle von Bromid bei $p_H < 2$ und bei Chlorid bei $p_H < 0{,}5$ arbeiten muß, um bei Haloidüberschuß

eine blaue Farbe zu erhalten. Verfasser[1] haben mit dem Adsorbatindicator auch Säurebasereaktionen durchgeführt und hierbei festgestellt, daß das „rote Adsorbat bei Alkalisierung gelb wird, wobei die Farbänderung mit Säure rückgängig gemacht werden kann. Der Adsorbent verhält sich also als Säurebaseindicator[1]". Eine weitere Feststellung war: „Unsere Beobachtungen lassen darauf schließen, daß das Metanilgelb im Indikationsvorgang der in neutralem Medium durchgeführten Halogen- und Rhodanidtitrationen gleichfalls als Säurebeaseindicator tätig ist[1]." Hierbei ist als interessant zu vermerken, daß die Verfasser in neutralem Medium bei Titrationen in Anwesenheit von Metanilgelb kleine p_H-Änderungen feststellen konnten*.

Nach den vorher Erwähnten ist es nicht nutzlos gewesen, mit Hilfe der von Pungor u. Schulek ausgearbeiteten Methode[4] den Mechanismus der Adsorptionsindication von Metanilgelb zu untersuchen. Die Methode ermöglicht uns zu entscheiden, ob die Adsorptionsindication auf den Säurebasecharakter des Farbstoffs oder auf die Bildung des Indicator-Silbersalzes an der Oberfläche des Silberjodids zurückzuführen ist. Wir haben unsere Untersuchungen sowohl in neutralem, als auch in saurem Medium durchgeführt. Als Adsorbent des Metanilgelbs benutzten wir Silberjodid.

Beschreibung des Verfahrens

Zu den Untersuchungen wurden in allen Fällen $5 \cdot 10^{-5}$ Mole Silberjodid verwendet und zwar so hergestellt, daß eine 5 ml betragende 10^{-2} molare Lösung eines Ions in Gegenwart des Indicatorfarbstoffs mit dem im Überschuß angewendeten Ion titriert wurde. Vor den Adsorptionsversuchen wurde das Reaktionsgemisch stets auf 100 ml ergänzt und die Adsorption des Metanilgelbes an dem auf diese Weise mit Silber- und Jodidüberschuß hergestellten Adsorbent indirekt photometrisch oder polarographisch bestimmt. Vor der photometrischen Bestimmung wurde die Lösung abfiltriert und so vom groben Niederschlag befreit. Unsere Lösungen enthielten in jedem Falle auch Kolloidkomponenten. Die hieraus entstandene Lichtstreuung wurde so korrigiert, daß die Extinktion mit dem Pulfrich-Photometer gemessen wurde; aus dem erhaltenen Spektrum wurde das in Lösung befindliche Metanilgelb unter der Voraussetzung bestimmt, daß die Lichtstreuung in der Umgebung der zur Metanilgelbauswertung benutzten Wellenlänge keinen extremen Wert aufweist. Auch bei unseren polarographischen Messungen wurde die Menge des nicht adsorbierten Farbstoffs gemessen. Diese Messungen gaben jedoch nur annähernde Werte, da ein nur in geringer Konzentration vorhandener Farbstoff aus der Differenz der kleinen Stufenhöhen zu bestimmen war. Deshalb führten wir den größten Teil unserer Untersuchungen photometrisch durch. Die Konzentration des Metanilgelbs war in unseren Versuchen 10^{-5} Mol/l, nur bei Aufnahme der Adsorptionsisotherme des Farbstoffs wurde eine andere Konzentration angewandt.

Untersuchungsergebnisse

Meßergebnisse in neutralem Medium. Zuerst wurde die Adsorption des Farbstoffs in der Umgebung von p_H 5,5 in Gegenwart von Jodid- und

* Persönliche Mitteilung von J. Bognár.

Silberüberschuß gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 zusammengefaßt. Auf Grund der Ergebnisse ist das Metanilgelb bei Jodidüberschuß an den Niederschlag praktisch nicht gebunden; aber die Adsorption des Farbstoffs ist bereits bei geringem Silberüberschuß bedeutend und die Menge des adsorbierten Farbstoffs nähert sich mit dem Anstieg der Silberkonzentration einem Grenzwert. Wir wiederholten unsere Messungen einerseits in Gegenwart eines Jodidüberschusses (Jodidkonzentration 5×10^{-4} Mole/l) und anderseits in Gegenwart eines ebenso großen Silber-Ionenüberschusses (5×10^{-4} Mole Ag^+/l) in der Weise, daß das kolloidale Silberjodid mit Hilfe von Kaliumnitrat ausgeschieden wurde. Wir stellten fest, daß neben dem Silberüberschuß 47% des Farbstoffs und neben dem Jodidüberschuß nur ungefähr 3% des Metanilgelbs adsorbiert werden. Die Adsorptionsisotherme des Metanilgelbs ist aus Abb. 2 ersichtlich.

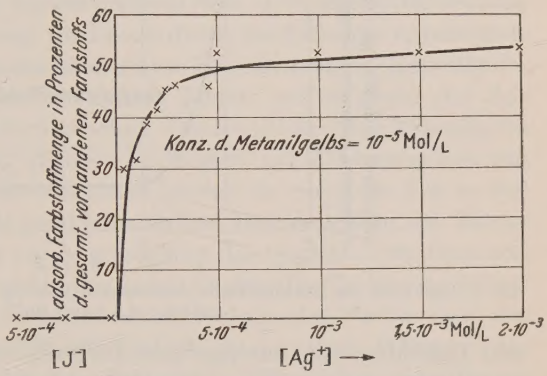

Abb. 1. Adsorption des Metanilgelbs bei ungefähr p_H 5,5 neben Silber- und Jodid-Ionenüberschuß

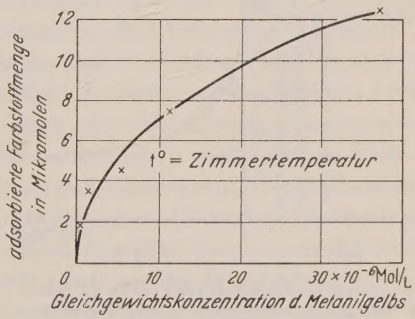

Abb. 2. Adsorption des Metanilgelbs bei ungefähr p_H 5,5 in Gegenwart von $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l Silber-Ionen

Meßergebnisse in saurem Medium. Zwecks weiterer Klärung des Mechanismus der Adsorptionsindikation untersuchten wir, ob in der Adsorption des Farbstoffs eine Änderung eintritt, wenn der p_H-Wert der Lösung bei gleicher Selbst-Ionenkonzentration mit Schwefelsäure verringert wird. Zu den Untersuchungen verwendeten wir mit 50% Silberüberschuß ($2{,}5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l $AgNO_3$-Überschuß) hergestellte Silberjodidsole und führten die Fällung des Jodids mit Silber in Gegenwart einer entsprechenden Menge von Schwefelsäure und Farbstoff durch. Die Ergebnisse sind Abb. 3 (S. 164) zu entnehmen. Abb. 4 (S. 164) enthält die bei verschiedenen Silber- und Jodid-Ionenkonzentrationen und bei p_H 1,1 bestimmten Farbstoffadsorptionen. Ferner haben wir in Gegenwart von Kaliumnitrat als Fällungsmittel die Menge des adsorbierten Farbstoffs in Gegenwart

der beiden Ionenüberschüsse gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 5 dargestellt.

Säurebasen-Empfindlichkeit des Adsorbatindicators. Es wurden Säurebasetitrationen mit adsorbiertem Metanilgelb in Gegenwart von Silber-

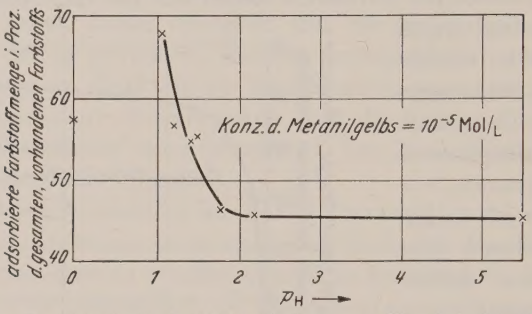

Abb. 3. Adsorption des Metanilgelbs in Abhängigkeit vom p_H-Wert bei einer Silber-Ionenkonzentration von $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l

und Jodidüberschuß durchgeführt. Im Falle von Silberüberschuß stellten wir als Mittelwert mehrerer Titrationen fest, daß bei p_H 10,5 der an der Oberfläche des grob dispersen Niederschlags befindliche Farbstoff seine rote Farbe einbüßt. Die Färbänderungen vollziehen sich bei unseren Titrationen im p_H-Bereich zwischen 10,3 und 10,7. Das rote, grob disperse System nimmt dann eine bräunlichgelbe Farbe an. Die bräunliche Farbe ist dem an der Oberfläche entstehenden Silberoxyd zuzuschreiben. Im Falle von Jodidüberschuß liegt, wenn dieser Überschuß mehr als 1% beträgt, das Umschlagsintervall im p_H-Bereich 2,7—3,6 mit der Genauigkeit von 0,1 p_H. Bei 0,5%igem Jodidüberschuß befindet sich das Umschlagsinterwall zwischen den p_H-Werten 2,5 und 3,3.

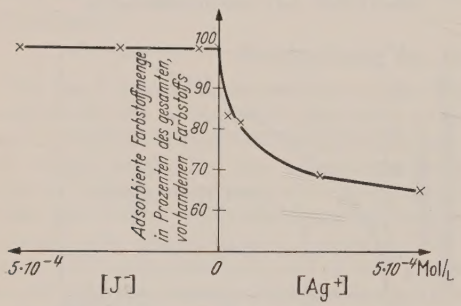

Abb. 4. Adsorption des Metanilgelbs bei p_H 1,1 neben Silber- und Jodid-Ionenüberschuß. Konzentration der Metanilgelblösung = 10^{-5} Mol/l

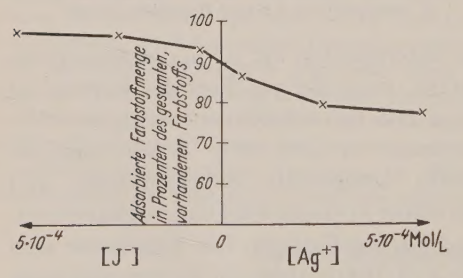

Abb. 5. Adsorption des Metanilgelbs bei p_H 1,1 neben Silber- und Jodid-Ionenüberschuß und in Gegenwart von Kaliumnitrat als Fällungsmittel. Konzentration der KNO_3-Lösung = 1,5%, Konzentration der Metanilgelblösung = 10^{-5} Mol/l

Auswertung der Ergebnisse

Das Verhalten des Metanilgelbs als Adsorptionsindicator in

neutralem Medium. Wie aus Abb 1 (S. 163) zu entnehmen ist, wird Metanilgelb an der Oberfläche des Silberjodids in Gegenwart von Silberüberschuß in bedeutendem Maße gebunden; im Falle von Jodidüberschuß ist die Adsorption dagegen gering, praktisch Null. Diese Änderung der Adsorption weist darauf hin, daß der Farbstoff mit dem Silber-Ion an der Oberfläche des Silberjodids ein schwer lösliches Salz, d. h. einen Niederschlag bildet. Diese Schlußfolgerung wird noch durch die Tatsache unterstützt, daß sich an der Oberfläche des Silbernitrat-Kriställchens in Metanilgelblösung dieselbe rotgefärbte Verbindung bildet, wie während der Adsorptionsindikation bei Silberüberschuß. Die Löslichkeit des Metanilgelb-Silbersalzes in einer Lösung gleichen p_H-Wertes und in Abwesenheit von Silberjodid-Partikelchen ist bedeutend größer als diejenige des an der Oberfläche des Silberjodids gebildeten Salzes. Das Verhalten der Adsorbat-Indicatoren gegenüber Lauge ermöglicht die ungefähre Bestimmung der Löslichkeit des oben erwähnten Salzes an der Oberfläche von Silberjodid. Wie bereits vorher erwähnt wurde, erfolgt der Farbwechsel des Adsorptionsindicators im Silberüberschuß bei p_H 10,5. Während des Umschlags entsteht an der Oberfläche des Silberjodids ein brauner Niederschlag von Silberoxyd. Demgegenüber ist in homogener Lösung bei gleicher Silber-Ionenkonzentration ($2{,}5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) noch keine Bildung von Silberoxyd zu beobachten. Bei bekannter Farbstoff- und Hydroxyl-Ionenkonzentration kann das Verhältnis zwischen dem Löslichkeitsprodukt des an der Oberfläche des Silberjodids gebildeten Silberhydroxyds (Silberoxyds) und dem des Metanilgelb-Silbersalzes berechnet werden. Dieses Verhältnis entspricht in vorliegendem Falle dem Werte von $2 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-2}$. Das Löslichkeitsprodukt des Metanilgelb-Silbersalzes ist also etwa 200—400fach kleiner als das des Silberhydroxyds (Silberoxyds) an der Silberjodidoberfläche. Den Zahlenwert des Löslichkeitsprodukts von Metanilgelb-Silbersalz an der Oberfläche von Silberjodid kann man nur in Kenntnis des Löslichkeitsprodukts des an derselben Stelle gebildeten Silberhydroxyds angeben. Wir behalten uns die weitere Untersuchung dieser Frage vor.

Auf Grund der vorher erwähnten Untersuchungen kann folgendes festgestellt werden: Das Metanilgelb bildet in neutralem Medium und unter Einwirkung von Silberüberschuß an der Oberfläche des Silberjodids das Silbersalz des Farbstoffs, dessen Löslichkeitsprodukt bedeutend kleiner ist als dasjenige des ohne fremde Oberflächen gebildeten Metanilgelb-Silbersalzes. Auf diese Weise kann der Endpunkt durch die rote Farbe des entstehenden Silbersalzes unmittelbar im Äquivalenzpunkt bestimmt werden.

In einer früheren Mitteilung[4] wiesen wir darauf hin, daß bei Metanilgelb der Farbeffekt der gleiche ist, unabhängig davon, ob ein Proton oder Silber-Ion an die Sulfogruppe des Farbstoffes gebunden ist, weil die

elektrostatischen Kraftwirkungen auf das Molekül wegen der kleinen und voneinander kaum abweichenden Volumina der beiden erwähnten Ionen etwa gleich sind.

Das Verhalten des Metanilgelbs als Adsorptionsindicator in saurem Medium. Aus Abb. 3 (S. 164) kann festgestellt werden, daß die Farbstoffadsorption bei 50%igem Silberüberschuß mit steigender Schwefelsäurekonzentration zwischen den p_H-Werten 1 und 2 rasch zunimmt. Bei sehr hoher Säurekonzentration nimmt die Adsorption wieder ab. Mit der Deutung dieser Abnahme wollen wir uns hier nicht beschäftigen. Höchstwahrscheinlich spielt dabei die große Sulfatkonzentration und gegebenenfalls die Verkleinerung der Oberfläche des Niederschlages eine Rolle.

Aus der Literatur ist bekannt, daß das Umschlagsintervall des Metanilgelbs bei Säurebaseindication zwischen p_H 1,2 und 2,3 liegt[2]. Man kann daraus folgern, daß sich im p_H-Bereich der Adsorptionszunahme aus dem Farbstoff-Anion infolge der Protonaufnahme, ein neutrales Farbstoffmolekül bildet. Bei p_H 1,1 erreicht die adsorbierte Farbstoffmenge an der Silberjodidoberfläche einen hohen Wert und nimmt mit der Verringerung der Silber-Ionenkonzentration zu (siehe Abb. 4 und 5, S. 164). Im Falle eines Jodidüberschusses weist der Farbstoff eine intensive Farbe auf und wird in größerem Maße adsorbiert. Der Dispersitätsgrad des entstehenden Niederschlags ist in letzterem Falle größer als bei Silberüberschuß und wahrscheinlich ist hierin die Erklärung der sprungartigen Erhöhung der Adsorption im Äquivalenzpunkt, in Abwesenheit des Fällungsmittels, zu suchen. Kaliumnitrat als Fällungsmittel steigert bei Silberüberschuß die Adsorption des Farbstoffs. Den Grund dieser Erscheinung sehen wir in der bereits von Schulek, Pungor u. Kéthelyi[9] nachgewiesenen teilweisen Entfernung der Silber-Ionen von der Oberfläche des Silberjodids. Die Verringerung der Silber-Ionenkonzentration wird, wie aus Abb. 3 ersichtlich ist, von der Zunahme der Farbstoffadsorption begleitet. Im Falle eines Jodidüberschusses verursacht Kaliumnitrat eine mäßige Abnahme der Farbstoffadsorption, welcher Umstand mit der Verringerung der Oberfläche infolge der Koagulation wegen der in großen Mengen eingeführten Kalium- und Nitrat-Ionen zusammenhängt.

Die Entstehung der blauen Farbe versuchen wir auf Grund unserer Erfahrungen mit p-Äthoxychrysoidin[5] zu erklären. Die geringe Adsorptionsänderung im Titrationsendpunkt schließt die Möglichkeit aus, daß das Silbersalz des Indicators im Indikationsmechanismus eine Rolle spielt. Vielmehr muß der Mechanismus entweder mit Säurebase- oder mit Redoxindikations-Eigenschaften zusammenhängen. Da aber in dem sauren Medium kein Redoxsystem des Farbstoffes von entsprechender Redoxkapazität angenommen werden kann, bleibt nur übrig, den Indikationsmechanismus mit den Säurebasen-Eigenschaften zu erklären. Beim p-Äthoxychrysoidin fanden wir, daß sich die bei p_H 0 auftretende

Säurebaseindikation in Gegenwart von Jodid-Ionen nach dem leicht alkalischen Bereich hin verschiebt. Wir erwarteten beim Metanilgelb aus diesem Grunde, daß die bei Jodidüberschuß bei $p_H < 3$ auftretende blaue Farbe auch in homogener Phase in der Säurebaseindikation bei sehr großer Säurekonzentration zu beobachten sein würde. Um das zu prüfen, bereiteten wir eine stark schwefelsaure Lösung des Metanilgelbs. Das Spektrum der Lösung wurde innerhalb des sichtbaren Spektrumbereiches bestimmt; sodann wurde in demselben Bereich die Lichtabsorption des Farbstoffs mit und ohne Silberjodid, in einem Medium von p_H 1,1 aufgenommen. Die drei Kurven sind in Abb. 6 dargestellt. Dazu ist zu bemerken, daß das in Gegenwart von Silberjodid aufgenommene Spektrum auch den durch die kolloiden Teilchen verursachten Lichtstreueffekt enthält. In der betreffenden Abbildung ist neben der bei konz. Schwefelsäure erhaltenen Farbstoffkurve auch die von uns berechnete mit Kreisen eingezeichnet. Die Berechnung erfolgte unter der Voraussetzung, daß die blaue Komponente in der konzentrierten schwefelsauren Lösung zu 86%, die rote hingegen zu 14% anwesend ist. Diese Werte wurden mit Hilfe der Maxima der bei p_H 1,1 aufgenommenen Kurven aus dem in konzentrierter schwefelsaurer Lösung erhaltenen Spektrum berechnet und vorausgesetzt, daß die von den Kolloidteilchen herrührende Lichtstreuung im ganzen von uns untersuchten Spektralbereich die gleiche ist ($E = 0{,}08$). Diese Voraussetzung gilt allerdings nur in erster Annäherung. Tatsächlich ändert sich die Lichtstreuung; die Änderungen liegen aber in den Grenzen des Ablesefehlers. Wie aus der Abb. 6 ersichtlich ist, stimmen die berechnete und die in konz. Schwefelsäure gemessene Farbstoffkurve gut überein.

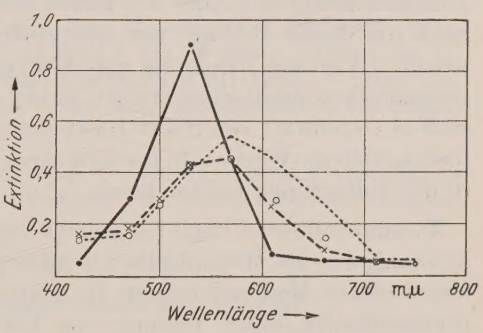

Abb. 6. Extinktion ——— bei p_H 1,1 in homogenem System; ····· bei p_H 1,1 in Gegenwart von AgJ bei Jodüberschuß; - - - - in konz. Schwefelsäure in homogenem System; ooooo Extinktion in konz. Schwefelsäure, berechnet. Konzentration des Metanilgelbs = 10^{-5} Mol/l

Unsere Versuche zeigen, daß das Metanilgelb in saurem Medium bei Silberüberschuß einen roten, bei Jodidüberschuß hingegen einen blauen Niederschlag gibt. Die rote Farbe stammt von der nicht dissoziierten Sulfosäure und vom Silbersalz des Farbstoffs. Bei Jodidüberschuß verwandelt sich die Iminogruppe des Farbstoffs in eine quaternäre Ammoniumgruppe; die Farbänderung wird also durch das aufgenommene Proton verursacht.

Wir untersuchten auch den Säure-Base-Charakter des Farbstoffadsorbats und stellten fest, daß sich der in homogener Phase auftretende Säure-Base-Umschlagspunkt bei Jodidüberschuß in der p_H-Skala um etwa eine Einheit nach höheren p_H-Werten hin verschiebt, demgegenüber muß sich der Umschlagspunkt bei Silberüberschuß in entgegengesetzter Richtung ändern, wie es aus dem Beispiele des p-Äthoxychrysoidins mit einem ähnlichen Indikationsmechanismus erwartet werden kann. Bei Silberüberschuß geht die Aufnahme eines Protons — wie bereits vorher im Zusammenhang mit Abb. 3 erwähnt wurde — bei p_H 1,1 vor sich. Es kann hier keine Bildung von quaternären Ammoniumsalz beobachtet werden. Wird die Erhöhung der Adsorption durch die bei p_H 1,1 eintretende Protonaufnahme erklärt, so hat dies zu bedeuten, daß der Farbstoff in Gegenwart von Silber-Ionenüberschuß an der Oberfläche nur bei niedrigerem p_H-Wert als in der homogene Phase imstande ist, ein Proton in die Sulfogruppe aufzunehmen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sich der Indikationsmechanismus des Metanilgelbs als Adsorptionsindicator mit der Art des angewandten Mediums ändert. In neutralem Medium geht die Adsorptionsindikation unter Bildung von Farbstoff-Silbersalz vor sich, bei saurem hingegen unter Säure-Base-Indikation. Das Löslichkeitsprodukt des Metanilgelb-Silbersalzes ändert sich in beiden Fällen bedeutend — in saurem Medium ändert sich aber auch der Wert der beiden Säure-Base-Konstanten des Metanilgelbs. Wie bereits Bognár u. Mitarb.[1] nachgewiesen haben, zeigt sich die in saurem Medium auftretende Säure-Base-Indikation an der Oberfläche in Gegenwart verschiedener Haloide bei verschiedenen p_H-Werten. Die obere p_H-Grenze ist bei Jodid und die untere bei Chlorid festgestellt worden. Die von Bognár u. Mitarb. gefundenen p_H-Werte ergeben angenähert den Wert des Dissoziationsexponenten des adsorbierten Farbstoffs an der Oberfläche des betreffenden Silberhaloids, bzw. den Umschlags-p_H-Wert des nach der Adsorption entstandenen Adsorbatindicators.

Zusammenfassung

Das Metanilgelb, dessen Anwendung als Adsorptionsindicator sowohl Kolthoff als auch Bognár u. Murguly in Vorschlag brachten, kann, vom Standpunkte des Indikationsmechanismus aus betrachtet, auf die gleiche Weise behandelt werden wie das p-Äthoxychrysoidin oder die Fajansschen Indicatoren. Im neutralen Medium bildet sich bei Silberüberschuß das Silbersalz des Metanilgelbes, dessen rote Farbe den Endpunkt anzeigt, im sauren hingegen haben wir es mit einer Säure-Base-Indikation zu tun, die von der Iminogruppe des Farbstoffes herrührt und von der Ladung der Oberfläche abhängt. Der Indikationsmechanismus

des Metanilgelbes kann daher mit der Schulek-Pungorschen Theorie über Adsorptionsindicatoren beschrieben werden.

Literatur

[1] Bognár, J., u. K. Murguly: Magyar. Kémiai Folyóirat **60**, 45 (1954). — [2] Karrer, P.: Lehrbuch der organischen Chemie 6. Aufl. 1939. G. Thieme, Leipzig. S. 951. — [3] Kolthoff, I. M.: diese Z. **71**, 235 (1927). — [4] Pungor, E., u. E. Schulek: diese Z. **150**, 166 (1956). — [5] Schulek, E. u. E. Pungor: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 213 (1950); vgl. diese Z. **134**, 123 (1951/52). — [6] Schulek, E., u. E. Pungor: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 422 (1951); vgl. diese Z. **138**, 205 (1953). — [7] Schulek, E., u. E. Pungor: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 243 (1952); MTA VII. Oszt. Osztalyközl. **2**, 347 (1952); vgl. diese Z. **141**, 56 (1954). — [8] Schulek, E., E. Pungor u. F. Guba: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 261 (1953). — [9] Schulek, E., E. Pungor u. J. Kéthelyi: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 229 (1953); vgl. diese Z. **140**, 384 (1953). —

Dozent Dr. E. Pungor und Frau Hollós E. Rokosinyi, Institut f. anorganische u. analytische Chemie der Universität, Budapest VIII, Múzeum-körút 4/b (Ungarn)

National Research Centre, Dokki-Cairo (Ägypten)

Über die Verwendung komplexchemischer Verdrängungsreaktionen bei polarographischen Analysen

I. Theorie und Bestimmung von Thorium in reinen Lösungen

Von

H. Flaschka, S. Khalafalla und F. Sadek

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 18. Dezember 1956)

Přibil[13] hat 1952 eine Methode zur indirekten polarographischen Bestimmung von Calcium veröffentlicht, bei der in 5 n Ammoniak das durch das Calcium aus Zinkkomplexonat verdrängte Zink polarographiert wird. Das sehr bemerkenswerte Prinzip dieser Bestimmungsmethode ist in seiner Anwendung auf Systeme beschränkt, die keinerlei sonstige polarographisch aktive Substanzen enthalten oder zumindest nur solche, deren Wellen klar von der des zu polarographierenden Metalles abgesetzt und die außerdem nur in geringer Menge vorhanden sind. Dies mag auch der Grund sein, daß es bisher in keinem weiteren Falle zur Anwendung gelangte. Es schien jedoch aussichtsreich, auf dieser Grundlage eine indirekte polarographische Bestimmung des Thoriums auszuarbeiten, wobei besonders jene Metallmengen in den Bereich einfacher, routineanalytischer Erfaßbarkeit gerückt werden sollten, die für eine maßanalytische Bestimmung zu gering, für spektral-

photometrische Methoden jedoch bereits zu groß sind. Das Unterfangen war aussichtsreich, da mit der Originalmethode von Levin u. Grimaldi[9] und ihren Modifikationen[1, 2] der Erzanalyse Möglichkeiten geboten werden, in recht einfacher Weise zu Thoriumlösungen zu gelangen, die ziemlich weitgehend von Begleitmetallen frei sind. In der vorliegenden Arbeit sollen nur die theoretischen Grundlagen der Methode im allgemeinen und das Arbeiten mit reinen Thoriumlösungen im speziellen behandelt werden, zumal sich im Verlaufe der Untersuchungen herausgestellt hat, daß die Verhältnisse weitaus komplizierter liegen, als anfangs anzunehmen war. Über die praktische Anwendung wird anderwärts berichtet werden.

1. Prinzip der Methode

Die Grundlage der Methode ist, daß man die Thoriumlösung zur Lösung des Komplexonates eines Hilfsmetalles zusetzt und den freigewordenen äquivalenten Betrag des Hilfsmetalles polarographisch bestimmt. In bezug auf das Hilfsmetall sind nun einige Bedingungen zu stellen. Es muß eine wohldefinierte und gut ausmeßbare polarographische Welle besitzen und die Welle des freien Metalles muß bei hinreichend positiverem Potential erscheinen als die seines Komplexonates. Die Stabilität des Komplexonates des Hilfsmetalles soll ausreichend geringer sein, als die des Hauptmetalles, um eine möglichst vollständige Verdrängung zu gewährleisten.

In unserem Falle hat das Thoriumkomplexonat eine Stabilität von $\log K = 23{,}2$[14]. Sie ist also sehr hoch, so daß die Auswahl an Hilfsmetallen sehr reichlich ist. Als Hilfsmetall wurde Blei gewählt. Einmal besitzt es eine sehr gut ausgeprägte polarographische Welle, deren Höhe bei etwa $-0{,}8$ V (gegen die gesätt. Kalomelelektrode) gut zu messen ist, und zum anderen hat es mit einem $\log K = 18$[11] ein Komplexonat günstig liegender Stabilität. Die Stabilität ist genügend kleiner als die des entsprechenden Thoriumkomplexes, so daß zumindest theoretisch volle Verdrängung gewährleistet erscheint, andrerseits aber liegt K im Vergleich zu anderen in Frage kommenden Metallen höher, so daß Verdrängungsreaktionen seitens anderer Metalle zurückgedrängt werden.

Die Möglichkeit der Bildung von Bleihydroxyd, von Hydroxokomplexonaten der beteiligten Metalle oder ähnlichem legte es nahe, nicht in alkalischem, sondern in schwach saurem Medium zu arbeiten; wir wählten acetatgepufferte Lösung.

Einleitende Versuche bei p_H-Werten zwischen 4 und 6 zeigten nun überraschenderweise keine volle Verdrängung; es traten auch sonst noch Unregelmäßigkeiten auf, die eine eingehendere Beschäftigung mit der theoretischen Grundlage der Bestimmung und dem Einfluß der verschiedenen Parameter auf den experimentellen Ablauf der Bestimmung

nötig machten. Es zeigte sich, daß der p_H-Wert der Lösung, die Anwesenheit von Acetat, Zeitabhängigkeit der Reaktion und das Verhältnis der Konzentrationen der Reaktanten hier eine erhebliche Rolle spielen.

2. Mathematische Behandlung der Verdrängungsreaktion

Unter der ganz allgemeinen Annahme, daß an den Vorgängen die beiden Metalle A und B und der Komplexbildner Y (Äthylendiamintetraacetat) teilnehmen, erhalten wir unter vereinfachender Weglassung der Ladungszeichen für die Verdrängungsreaktion folgende Formel:

$$[AY] + B \rightleftarrows [BY] + A, \tag{1}$$

worin also A das polarographierbare Hilfsmetall ist. Definitionsgemäß sind die Stabilitätskonstanten der beiden Metallkomplexonate gegeben durch

$$K_A = \frac{[AY]}{[A]\cdot[Y]} \quad (2) \quad \text{und} \quad K_B = \frac{[BY]}{[B]\cdot[Y]}. \tag{3}$$

Da wir nun bei einem bestimmten p_H-Wert und in Anwesenheit eines anderen Komplexbildners (Acetat) arbeiten, müssen wir an Stelle der absoluten Konstanten die unter den jeweiligen Bedingungen geltenden scheinbaren Konstanten verwenden. Diese scheinbaren Konstanten können durch Berücksichtigung der entsprechenden Faktoren α_H und β_Z aus p_H der Lösung und Konzentration des weiteren Komplexbildners Z und den Konstanten seiner Metallkomplexe errechnet werden (siehe Schwarzenbach[14].) Wir arbeiten also mit den scheinbaren Konstanten, die gegeben sind durch

$$K_a = K_A/\alpha_H \cdot \beta_{ZA} \quad (4) \quad \text{und} \quad K_b = K_B/\alpha_H \cdot \beta_{ZB}. \tag{5}$$

Wenn nun a die analytische Konzentration des Komplexes AY bedeutet, b die zugesetzte Menge an Metall B und f die im Zuge der Verdrängungsreaktion frei gewordene Menge des Metalles A ist, so gelten die weiteren Gleichungen:

$$a = [AY] + f \tag{6}$$

und

$$b = [BY] + [B]. \tag{7}$$

Da die gebundene Menge an Metall B der Menge an in Freiheit gesetztem Metall A äquivalent ist, gilt ferner die Beziehung

$$[B] = f. \tag{8}$$

Kombinieren wir unter Verwendung der scheinbaren Stabilitätskonstanten die Gleichungen (2)—(8), so erhalten wir unter der Berücksichtigung, daß die in (2) und (3) enthaltenen Gleichgewichte über $[Y]$ verbunden sind:

$$\frac{(a-f)}{f\cdot K_a\cdot\beta_{ZA}} = \frac{f}{(b-f)\cdot K_b\cdot\beta_{ZB}}. \tag{9}$$

Wir setzten nun $K_a \cdot \beta_{ZA}/K_b \cdot \beta_{ZB} = \gamma$ und erhalten eine quadratische Gleichung

$$f^2 \cdot (1 - \gamma) - f(a + b) + ab = 0, \tag{10}$$

deren Lösung nach f zum Ausdrucke führt:

$$f = \frac{(a + b) + \sqrt{(a + b)^2 - 4ab\,(1 - \gamma)}}{2\,(1 - \gamma)}, \tag{11}$$

da nur die positive Wurzel physikalische Bedeutung hat. Wenn nun die Bedingungen sehr günstig liegen, dann gilt

$$K_b \beta_{ZB} \gg K_a \cdot \beta_{ZA}; \tag{12}$$

und es folgt daraus, daß

$$\gamma \ll 1. \tag{13}$$

Dann wird in Gleichung (11) der Ausdruck unter der Wurzel $(a - b)^2$ und wir erhalten $f = b$, was also wie zu erwarten vollkommene Verdrängung bedeutet.

Eine andere mathematische Grenzbedingung ergibt sich, wenn $a \gg b$. Man kann dann a als praktisch konstant ansehen und gegenüber f in Gleichung (9) vernachlässigen. Dann ergibt sich

$$f^2 \cdot \gamma + af - ab = 0. \tag{10'}$$

Nach f aufgelöst erhalten wir

$$f = \frac{-a + \sqrt{a^2 + 4ab\gamma}}{2\gamma}. \tag{11'}$$

Wenn nun die Bedingung erfüllt ist

$$4ab\,\gamma \ll a,$$

so läßt sich die Näherungsformel anwenden, nach der

$$x^2 + y \cong \left(x + \frac{x}{2y}\right)^2, \quad \text{wenn} \quad y \ll x.$$

Der Wurzelausdruck wird dann zu $a + 2\,b\gamma$ und als Resultat erhalten wir wieder $f = b$.

In der Praxis wird man aber wohl kaum Bedingungen wählen, die schlechter liegen, als der Grenze entspricht

$$\begin{gathered}\text{Lim}\,(1 - \gamma) = 0 \\ K_b \beta_{ZB} \; K_a \beta_{ZA}.\end{gathered}$$

Damit errechnet sich dann aus (10) übersichtlicher

$$f = \frac{ab}{a + b}. \tag{14}$$

was für $a \gg b$ ebenfalls $f = b$ ergibt. Also auch unter ungünstigem Konstantenverhältnis läßt sich nahezu vollständige Verdrängung erzielen, wenn man nur dafür sorgt, daß der Komplex des zu verdrängenden Metalles in großem Überschuß vorhanden ist.

Die Bedingung $a \gg b$ konnte experimentell nicht viel höher getrieben werden als bis zu etwa 10—20fachem Überschuß. Vergleich der Ab-

weichungen in f nach (14) und den experimentellen Werten (Abb. 1) ergab, daß in unserem Falle γ etwas kleiner als 1, also einigermaßen günstig ist. Da nun nach den absoluten Konstanten an sich volle Verdrängung zu erwarten war, müssen wir den Grund für ein ungünstigeres Verhältnis der scheinbaren Konstanten entweder in der Bildung eines

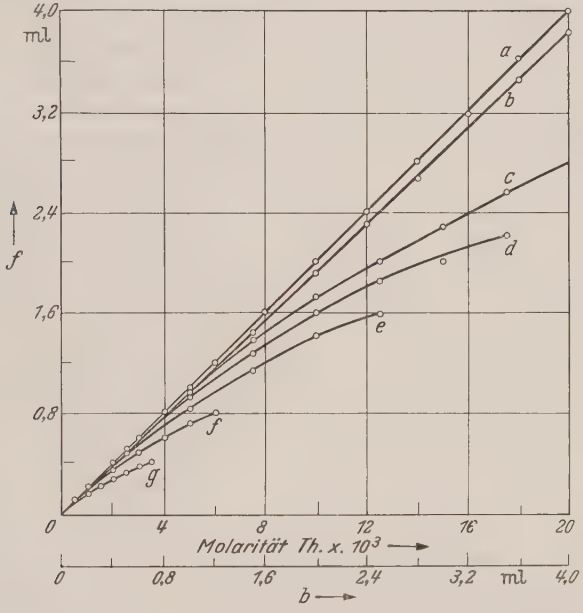

Abb. 1. Verdrängtes Blei (f in ml) nach schrittweiser Zugabe von 0,1 m Thoriumnitratlösung (b in ml) in Gegenwart verschiedener Mengen von Bleikomplexonat; $p_H = 4{,}55$; Gesamtvolumen 20 ml; Zeiteffekt ausgeschaltet. Kurve a: Theoretische Linie für 100% Verdrängung. Die Punkte auf der Linie sind die experimentellen Werte für Zusatz von 0,1 m Bleinitratlösung. Kurve b: Verdrängung in 20 ml Trägerelektrolyt, korrigiert für die Verdünnung. Kurven c—g: 4,0, 3,0, 2,0, 1,0, 0,5 ml Bleikomplexonat (0,1 m) mit entsprechenden Thoriumzugaben und mit Puffer (p_H 4,55) zu 20 ml aufgefüllt

sehr stabilen Thoriumacetatokomplexes (stabiler als der entsprechende Bleikomplex, für den $\log K = -2$ gemessen wurde[4]) oder in der Bildung von Thoriumhydroxokomplexonaten verminderter Stabilität suchen. Natürlich können auch beide Umstände eintreten. Für einen relativ stabilen Thoriumacetatokomplex spricht die Beobachtung, daß die rote Farbe des Thoriumbrenzcatechinviolettkomplexes durch Zugabe von Acetationen stark ausgebleicht werden kann[6]. Für die Stabilitätskonstanten des Thoriumacetatokomplexes fanden wir in der uns zugänglichen Literatur leider keine Angaben. Es wird später gezeigt, wie sich γ berechnen läßt. Vorerst aber ist noch der Einfluß von Zeit und p_H zu beschreiben, denn die Auswertung der Versuche zur Ermittlung von γ zeigt, daß ein solcher Einfluß vorhanden ist; die Resultate liegen

nämlich viel unregelmäßiger als durch die den polarographischen Methoden anhaftenden Fehler zu erklären ist.

3. Zeitabhängigkeit der Verdrängungsreaktion

Dieser Faktor ließ sich mit einer für unsere Zwecke ausreichenden Genauigkeit experimentell einfach und direkt bestimmen. Hierzu pipettierte man eine gemessene Menge acetatgepufferter 0,1 m Bleikomplexonatlösung in die polarographische Zelle, entlüftete und setzte die Tropfelektrode ein. Dann wurde eine gemessene Menge Thoriumnitratlösung eingebracht, rasch durchgerührt und gleichzeitig der Polarograph bei einer konstanten Spannung von — 0,8 V in Betrieb gesetzt. Man erhält derart direkt die verdrängte Bleimenge gegen die Zeit. Extreme Zeitabhängigkeiten bei Verdrängungsreaktionen sind an anderen Systemen von Schwarzenbach gemessen worden[15]. Die Ergebnisse unserer Versuche sind in Abb. 2 graphisch dargestellt. Man erkennt, daß für praktisches Arbeiten p_H 4,8 oder besser 4,6 nicht überschritten werden soll. Die in der Abb. 2 dargestellten Kurven gelten für einen Überschuß an Bleikomplexonat. Sind jedoch Bleikomplexonat und Thorium in ähnlichen Konzentrationen vorhanden, so tritt wie zu erwarten auch bei tieferen p_H-Werten erneut Zeitabhängigkeit auf. In der praktischen Anwendung der Methode spielt dies aber keine Rolle, da ja hier (aus dem oben erwähnten anderen Grunde) Bleikomplexonat stets in großem Überschuß vorhanden sein muß. Für die Berechnung von γ aber ist auch diese Art der Zeitabhängigkeit in Betracht zu ziehen (siehe später).

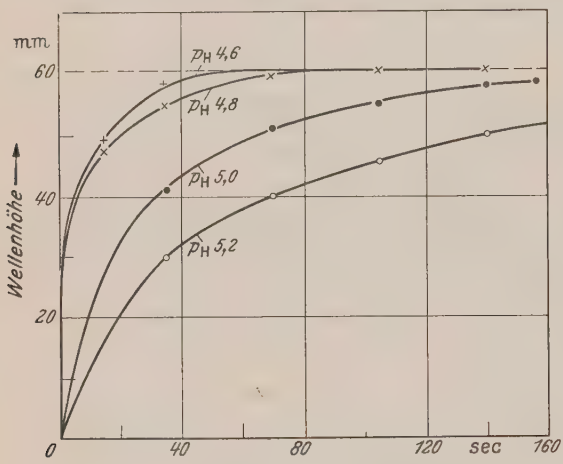

Abb. 2. Geschwindigkeit der Verdrängungsreaktion in Abhängigkeit vom p_H-Wert der Lösung; 20 ml 0,1 m Bleikomplexonat und Zugabe von 0,1 ml 0,1 m Thoriumnitrat; Potential —0,8 V gegen gesätt. KNE

4. p_H-Abhängigkeit der Verdrängung und des Wertes von γ

Auch wenn die Polarogramme nach genügender Wartezeit zur Ausschaltung von Zeiteffekten aufgenommen wurden, konnten kleine Abweichungen festgestellt werden, die sicher außerhalb der Fehlergrenzen der Methode lagen. Es wurde daher der Einfluß des p_H-Wertes auf den

Grad der Verdrängung untersucht. Die Ursache der Abweichungen mußte im p_H-Wert liegen, da Bleikomplexonat und Thorium genau bemessen waren und Acetat in solchem Überschuß vorlag, daß seine Konzentration als konstant angesehen werden konnte. Zur Klärung des Sachverhaltes wurden je 2,5 ml jeweils 0,1 m Lösungen von Bleikomplexonat und Thoriumnitrat mit 15 ml Acetatpuffer (p_H 4,5) gemischt, der p_H-Wert wurde mit Salpetersäure oder Ammoniak eingestellt und die Lösung zu 25 ml aufgefüllt. Nach 36 Std wurde polarographiert. Zur Untersuchung des p_H-Einflusses auf die Höhe der Bleiwelle verfuhr man genau so, nur verwendete man 2,5 ml Bleinitratlösung an Stelle der Thoriumnitratlösung. In Abb. 3 sind die entsprechenden Kurven dargestellt. Auch die p_H-Abhängigkeit von γ ist dargestellt. Man kann γ wie folgt berechnen. Unter den gegebenen Bedingungen ist $a = b$ und wenn wir das in Gleichung (10) einsetzen so erhalten wir

$$f^2(1-\gamma) - 2fb + b^2 = 0. \quad (15)$$

Daraus errechnet sich

$$\gamma = (b/f - 1)^2. \quad (16)$$

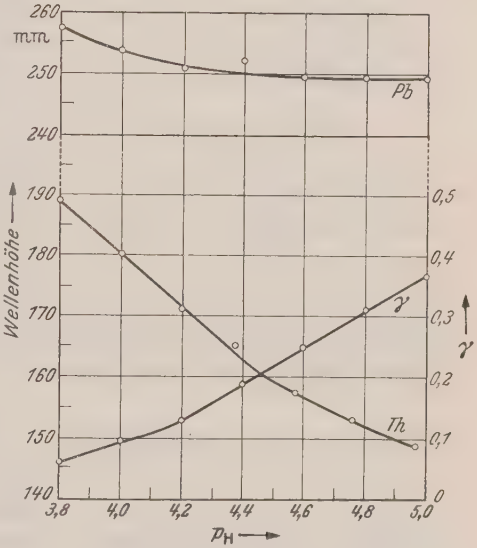

Abb. 3. Abhängigkeit der Wellenhöhe für Blei und Thorium (nach Verdrängung) sowie des Wertes von γ vom p_H-Wert der Lösung unter Ausschaltung von Zeiteffekten

Die so festgestellten Werte für γ stimmen sehr gut mit jenen überein, die aus den Verdrängungskurven der Abb. 1 (vgl. S. 173) unter Gebrauch der Formel (11) erhalten werden.

Da nun die α-Werte für Blei- und Thoriumkomplexonat gleich sind, muß die erhebliche Vergrößerung von γ gegenüber dem aus den Werten der absoluten Konstanten zu erwartenden Betrag von etwa 10^{-5} in einer starken Verschiedenheit der β_Z-Werte zu suchen sein. Bei einem p_H-Wert von etwa 4,2 errechnet sich für β_{Th}/β_{Pb} etwa 10^4. Man könnte daraus einen Schluß auf den Zahlenwert der Stabilitätskonstante des Thoriumacetatokomplexes ziehen. Wir wollen dies aber unterlassen, weil sich die Acetatokomplexe von Blei und Thorium sicherlich in der Anzahl der ligierten Acetatwerte unterscheiden und weil für γ eine deutliche p_H-Abhängigkeit festzustellen ist. Diese Abhängigkeit weist darauf hin, daß Hydrogen oder Hydroxokomplexe ebenfalls ins Gleichgewicht eingehen.

5. Einige weitere Untersuchungen

Der Einfluß der Acetationenkonzentration auf die Höhe der Bleiwelle wurde ebenfalls untersucht. Hierzu wurde eine Bleinitratlösung sorgfältig auf p_H 4,5 gebracht und für sich und nach Zugaben von wechselnden Mengen Acetatpuffer (0,1 m Natriumacetat mit Essigsäure auf 4,5 gebracht) versetzt und polarographiert. Wie Abb. 4 zeigt, ist bereits nach wenigen Zugaben Konstanz der Wellenhöhe erzielt.

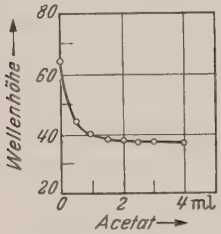

Abb. 4. Abhängigkeit der Wellenhöhe von Blei von der Menge an Acetatpuffer (0,1 m Natriumacetat mit Essigsäure auf p_H 4,5 gebracht)

Die Temperaturabhängigkeit der Stärke des Diffusionsstromes wird zwischen 10 und 40° C gemessen. Der Temperaturkoeffizient beträgt 1,6%/°C. Das bedeutet, daß der Diffusionsstrom durch keine kinetischen Prozesse beeinflußt wird (vgl. Kolthoff und Lingane[1]). Um dies weiter zu bestätigen, wird die Abhängigkeit des Diffusionsstromes von der Höhe der Quecksilbersäule gemessen. Die graphische Darstellung von $\sqrt{\text{Höhe}}$ gegen Diffusionsstrom ergibt wie erwartet eine Gerade[3].

6. Auswahl der Bedingungen für eine analytische Anwendung der Reaktion

Nach den im vorangehenden beschriebenen Untersuchungen mit einer Vielzahl von einflußnehmenden Parametern schien es auf den ersten Blick ziemlich hoffnungslos, die Reaktion zu einer analytischen Bestimmung von Thorium heranzuziehen.

Geht man aber auf Gleichung (11) zurück, so erkennt man, daß bei genügendem Überschuß von Bleikomplexonat durchaus günstige Bedingungen geschaffen werden können. In Abb. 5 ist der Grad der Verdrängung für verschiedenen Überschuß in Abhängigkeit von γ berechnet und graphisch dargestellt. Man erkennt leicht, daß selbst bei Gleichheit der beiden scheinbaren Konstanten (also $\gamma = 1$) für den Fall von 20fachem Überschuß der Verdrängungsgrad immer noch besser als 95% ist. Wie oben dargelegt, ist unter den zu wählenden Bedingungen γ etwa 0,2, so daß der Fehler kleiner wird als 1%.

Die Zeitabhängigkeit wird durch die Wahl eines geeigneten p_H-Wertes ausgeschaltet. Bei p_H etwa 4,5 sind wir in einem Bereich, wo der Acetatpuffer ein hohe Kapazität hat und somit p_H-Schwankungen, die nach Zugabe der Probe auftreten mögen, gering gehalten werden. Ihr allfälliger Einfluß wird dadurch ausgeschaltet, daß man jede Probe in sich selbst standardisiert, indem man die Eichung durch Zugabe bekannter

Thoriummengen vollzieht (HOHN[1]). Hierdurch wird auch ein Einfluß der Temperatur ausgeschaltet.

Wie oben gezeigt wurde, ist die Verdrängung γ-abhängig und wird um so größer je kleiner γ ist. Man kann eine Erniedrigung von γ erzielen, indem man einen weiteren Komplexbildner zusetzt, der Blei stärker bindet als Thorium. Solch ein Komplexbildner ist z. B. Ascorbinsäure. Setzt man zu 20 ml gepufferter 0,1 m Bleikomplexonatlösung etwa 0,2 g Ascorbinsäure, so erhält man auch bei 2 ml 0,1 m Thoriumnitratlösung noch 100%ige Verdrängung. Die Zugabe hat den weiteren Vorteil, daß hierdurch auch der Sauerstoff aus der Lösung entfernt wird. Bei p_H 4,5 ist die Anwesenheit von Nitrat nicht störend, da Ascorbinsäure nicht angegriffen wird. Allerdings ist die Höhe der Bleiwelle etwas reduziert. In der vorliegenden Arbeit wurden alle Versuche ohne Ascorbinsäure durchgeführt. Für die Ausdehnung der Methode auf die Bestimmung von Thorium in Gegenwart von anderen Metallen (Fe, U, V) ist dieser Zusatz aber sehr bedeutsam.

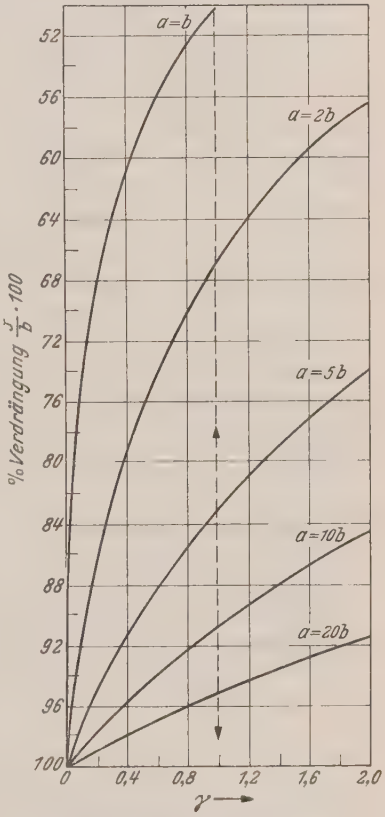

Abb. 5. Berechnung der prozentualen Verdrängung in Abhängigkeit von γ für verschiedene Verhältnisse von Thorium (b) zu Bleikomplexonat (a)

Es hat sich als praktisch erwiesen, nicht mit streng stöchiometrisch zusammengesetztem Bleikomplexonat zu arbeiten, sondern einen kleinen Überschuß von etwa $2 \cdot 10^{-4}$—$3 \cdot 10^{-4}$ m Blei zuzugeben. Ist kein Bleiüberschuß vorhanden oder dieser zu gering, so tritt die Erscheinung auf, daß bei Zugaben gleicher Mengen von Thoriumlösung und Aufnahme des Polarogrammes nach jeder Zugabe die Wellenhöhe der ersten Zugabe kleiner ist, als die äquidistanten Zwischenräume der anderen Kurven. Dies scheint mit minimalen Verunreinigungen durch andere Metalle im Zusammenhange zu stehen. Restlos geklärt konnte der Grund jedoch nicht werden.

7. Lösungen und Reagentien

0,1 m Thoriumnitratlösung wurde aus einem p. a.-Salz hergestellt und der genaue Titer komplexometrisch bestimmt[10].

0,1 m Bleinitratlösung wurde aus p. a.-Salz bereitet und gegen ÄDTA-Lösung gestellt[5].

0,100 m Komplexon-III-lösung. 37,25 g getrocknetes Komplexon III wurden zu 1 Liter gelöst.

Trägerelektrolyt. Man löste einerseits 8,289 g Bleinitrat in 100 ml dest. Wasser, andererseits 9,305 g Dinatrium-ÄDTA und 7,71 g krist. Natriumacetat ebenfalls in 100 ml Wasser. Nach vollständiger Lösung wurden die beiden Flüssigkeiten gemischt und mit 5 ml 0,2%igem Triton X-100 versetzt. Die Lösung, deren p_H-Wert etwa 4,7—4,8 betrug, wurde an einem p_H-Meter durch Zugabe von Essigsäure auf etwa p_H 4,5 –4,6 gebracht und mit Wasser auf 250 ml aufgefüllt. Wenn stöchiometrisch zusammengesetzte Salze zur Bereitung der Lösung verwendet wurden, ist die Lösung genau 0,1 m an Bleikomplexonat und enthält die nötige Menge an freiem Blei. Es ist anzuraten, die Lösung, auch wenn sie völlig klar ist, zu filtrieren, da sich gezeigt hat, daß dies auf die Form der Wellen einen günstigen Einfluß hat.

Lösung von Triton X-100. 0,2 g wurden in 100 ml dest. Wasser gelöst. Die Konzentration des Maximumunterdrückers soll 0,002—0,005% in der zu polarographierenden Lösung sein (Meites[12]).

8. Geräte

Die Polarogramme wurden mit einem schreibenden Polarographen, Type P 03 der Fa. Radiometer, Kopenhagen, aufgenommen. Die Tropfzeit der Capillare war 2,85 sec in der entlüfteten Grundlösung bei offenem Stromkreis. Der Quecksilberausfluß war 2,531 mg. sec^{-1}. Die Höhe der Quecksilbersäule war stets, sofern nicht besonders angegeben, 50 cm. Die Temperaturkonstanz war während der Aufnahme eines Polarogrammes besser als $\pm$ 1° C.

Die verwendete Zelle war der von Massen[11] beschriebenen ähnlich. Sie enthielt eine Glassinterplatte Jena G4.

Die Lösungen wurden vor dem Polarographieren durch 10 minutiges Durchleiten von Stickstoff vom Sauerstoff befreit. Der Bombenstickstoff wurde mittels Vanadium(II)-chlorid gereinigt und mit Wasser gewaschen (Meites[12]).

Zu den p_H-Messungen diente ein Radiometer p_H-Meter. Die Glaselektrode wurde mit einem Phosphatpuffer von p_H 6,50 geeicht.

9. Arbeitsvorschrift

Man pipettiert 20 ml Trägerelektrolyt in die Zelle und nimmt den Grundstrom nach 10 min Durchleiten von Stickstoff von — 0,3 bis — 1,0 Volt (gegen die gesätt. KE.) auf. Dann bringt man einen genau gemessenen Menge der Probelösung ein, leitet Stickstoff für 3—4 min durch und polarographiert. Anschließend setzt man ein genau gemessenes Volum einer Thoriumnitratlösung bekannter Konzentration zu, durchgast für 3—4 min und polarographiert.

Berechnung

Die Wellenhöhen werden bei — 0,8 Volt gemessen und für die Verdünnung nach bekannter Formel korrigiert. Es gelte M = Thoriummenge in Milligrammen, H = korrigierte Höhe der Wellen in Millimetern, gerechnet von der Nullinie. Die Indices bedeuten *st* = Standard; *p* = Probe; *g* = Grundstrom.

Dann gilt die Formel:

$$M_p = \frac{M_{st} \cdot (H_p - H_g)}{(H_{st} - H_g)}.$$

In Tab. 1 sind einige Resultate aus einer größeren Reihe von Testanalysen zusammengestellt.

Tabelle 1

mg Thorium gegeben	mg Thorium gefunden	Differenz mg	Differenz %
0,98	0,93	— 0,05	— 5,1
1,16	1,13	— 0,03	— 2,6
1,67	1,71	+ 0,04	+ 2,4
3,32	3,40	+ 0,08	+ 2,4
4,47	4,42	— 0,05	— 1,1
7,25	7,17	— 0,08	— 1,1
8,90	8,97	+ 0,07	+ 0,8
9,87	9,82	— 0,05	— 0,5

Zusammenfassung

Die Thoriumprobe wird bei etwa p_H 4,5 zu einer gepufferten Lösung von Bleikomplexonat zugesetzt und das verdrängte Blei polarographiert. Die theoretischen Grundlagen der Methode werden behandelt. Zeitabhängigkeit der Reaktion, Einfluß von p_H und Konzentration der Reaktanten werden untersucht. Proben an reinen Thoriumlösungen ergeben bei Mengen zwischen etwa 1 und 10 mg Th in 20 ml Lösung Resultate mit der bei polarographischen Bestimmungen zu erwartenden Genauigkeit.

Die Arbeit ist ein Auszug aus einem Bericht, der dem National Research Centre am 1. März 1956 eingereicht wurde. Dem Direktor des Centre, Herrn Prof. Dr. Tourky, sei für die Erlaubnis zur Publikation auch an dieser Stelle gedankt. Herrn Doz. Dr. Koryta vom polarographischen Institut der Akademie in Prag sei für eine briefliche Diskussion zum Thema der Dank ausgesprochen.

Für die Überlassung von Komplexonreagentien danken wir der Fa. Siegfried, Zofingen, und für das Triton X-100 Messrs. Rohm & Haas, Philadelphia.

Literatur

[1] Banks, C. V., u. C. H. Byrd: Analyt. Chemistry **25**, 416 (1953); vgl. diese Z. **144**, 227 (1955). — [2] Banks, C. V., D. W. Klingman und C. H. Byrd: Analyt. Chemistry **25**, 992 (1953); vgl. diese Z. **144**, 228 (1955). — [3] Brdička, R.: Chem. Listy **40**, 232 (1946). — [4] Edmonds, S. M., u. N. Birnbaum: J. Amer. chem. Soc. **62**, 2367 (1940). — [5] Flaschka, H.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **39**, 315 (1952); vgl. diese Z. **138**, 272 (1953). — [6] Flaschka, H., u. F. Sadek: Unveröffentlicht. — [7] Hohn, H.: Chemische Analyse mit dem Polarographen, Springer: Berlin, 1937 S. 51. — [8] Kolthoff, I. M., u. J. J. Lingane: Polarography I, Interscience Publishers, New York, 1952, S. 92. — [9] Levin, H., u. F. S. Grimaldi: Atomic Energy Comm. Rpt. AECD-3186 (1950). — [10] Malát, M., V. Suk und O. Ryba: Chem. Listy **48**, 203 (1954); vgl. diese Z. **144**, 40 (1955). — [11] Massen, G.: Angew. Chem. **50**, 375 (1937). — [12] Meites, L.: Polarographic Techniques, Interscience Publishers, New York, 1955. — [13] Přibil, R., u. E. Vicenová: Chem. Listy **46**, 535 (1952); vgl. diese Z. **141**, 125 (1954). — [14] Schwarzenbach, G.: Die komplexometrische Titration, F. Encke, Stuttgart 1955. — [15] Schwarzenbach, G., R. Gut und G. Anderegg, Helv. chim. Acta **37**, 938 (1954).

Dr. H. Flaschka, National Research Centre, Dokki Cairo, Ägypten

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Vanadametry

Estimation of Arsenite — Use of Iodine Monochloride and Osmium Tetroxide as Catalysts

By

K. Bhaskara Rao, H. S. Gowda and G. Gopala Rao

(Eingegangen am 3. Januar 1957)

The use of ammonium and sodium meta vanadates has been gaining ground as oxidimetric reagent in volumetric analysis. Furman[2], Someya[6], Willard and Young[10] and Kolthoff and Sandell[3] were among the earliest to determine vanadic acid volumetrically by titration with a standard solution of ferrous sulphate. Furman[2] employed diphenylamine as indicator in this titration. Later Willard and Young[10] and Kolthoff and Sandell[3] used diphenyl benzidine as indicator in the same titration because of its smaller indicator correction. However, the planned use of vanadate as a volumetric reagent has been made by Syrokomskij and coworkers[7] and Gopala Rao and collaborators[4] who have approached the subject independently and from different aspects. Syrokomskij and coworkers have employed a solution of ammonium vanadate in 5 N sulphuric acid, and reported the determination of Fe^{2+}, Sn^{2+}, U^{4+}, Mo^{5+}, etc. using N-phenyl anthranilic acid as internal indicator. Gopala Rao and coworkers have used an aqueous solution of sodium meta vanadate for the estimation of Fe^{2+}, U^{4+}, $Fe(CN)_6^{4-}$, hydroquinone, etc. in 1 N sulphuric acid, using diphenyl benzidine or diphenylamine sulphonate as internal indicators. They have established a specific advantage for this reagent as determinations of Fe^{2+} can be made even in presence of various organic reductants like oxalic, citric, tartaric and lactic acids, various alcohols, aldehydes, some sugars, which interfere in titrations with potassium permanganate or dichromate by an induced mechanism. For instance, if ferrous sulphate is titrated by potassium dichromate in the presence of oxalic acid, the volume of dichromate consumed is in excess of that corresponding to the ferrous iron content. This is due to the fact that the reaction between oxalic acid and dichromate is induced by the fast reaction between Fe^{2+} and dichromate. Gopala Rao and coworkers found that in such situations, the estimation of ferrous salts could be accurately carried out with a standard aqueous solution of sodium vanadate, in place of potassium dichromate. While confirming

the findings of Gopala Rao and coworkers, Bishop and Crawford[1] have shown that sodium vanadate could be used for the estimation of iron in saccharated iron carbonate preparations where dichromate fails. Tsubaki[8] has shown that ammonium meta vanadate can be used for the estimation of Fe^{2+}, U^{4+}, AsO_2^{-1} etc. B. Singh and R. Singh[5] reported direct titrations of many reducing agents, like oxalic acid, hydrazine sulphate, mercurous mercury, arseneous acid, sulphite, thiosulphate, and thiocyanate with standard sodium vanadate solutions in 7 to 7.5 N hydrochloric acid medium, using iodine monochloride as a catalyst and a preoxidiser with an extractive end point using chloroform. Recently, West and Skoog[9] proposed the use of sodium oxalate for the standardisation of sodium vanadate solutions. In the present communication, we are reporting the use of sodium vanadate for the estimation of arsenite.

Iodine Monochloride as Catalyst

Tsubaki has reported the determination of arsenite using ammonium metavanadate as oxidising agent. The procedure recommended by him is as follows: An aliquot volume of the arsenite solution is added to a known excess of the standard solution of ammonium meta vanadate, acidified with 1 N sulphuric acid, treated with 5 ml of freshly prepared 0.005 M iodine monochloride solution and set aside for ten minutes. After that, the unreacted vanadate is determined by titration with a standard solution of ferrous ammonium sulphate using diphenyl benzidine as indicator. We have not been able to confirm this method, because diphenyl benzidine fails to function as an indicator in the presence of such a high concentration of iodine monochloride. Moreover, we have also found that the reaction between arsenite and vanadate is slow in 1.0 N acid solution, even in the presence of iodine monochloride at the room temperature. Hence, we have conducted experiments to ascertain the acid concentration at which the reaction is rapid enough for analytical purposes. The results are recorded in Table 1 (p. 182). In experiments 1, 2 and 3, barium diphenylamine sulphonate has been employed as redox indicator, because we found that it is not affected by iodine monochloride. In experiments 4, 5 and 6, we have used N-phenyl anthranilic acid as the indicator, because of the high sulphuric acid concentration present.

It is evident from the results of Table 1 (p. 182) that there is no reaction between vanadate and arsenite at all the acid concentrations studied, in the absence of iodine monochloride catalyst. In 1 N acid concentration, there is practically no reaction even in 48 hours. It will also be noticed that in the presence of the catalyst, the reaction speed increases with increasing acid concentration. The reaction is quantitatively complete in 15 min only when the overall acid concentration is 8 N and above.

Table 1. *10 ml of about 0.05 N sodium vanadate solution + 5 ml of about 0.01 M arsenite solution + dilute sulphuric acid to keep the overall acidity at X N + water to make upto 50 ml; titrated with standard ferrous ammonium sulphate after 15 min*

Amount of arsenite taken = 0.06465 millimoles

Experiment No.	Acid concentration	Amount of arsenite oxidised in millimoles	
		without catalyst	with catalyst: (1 ml of 0.005 M ICl soln.)
1	1 N	Nil	0.0052
2	2 N	,,	0.0125
3	4 N	,,	0.0285
4	6 N	,,	0.0632
5	8 N	,,	0.0645
6	10 N	,,	0.0645

Experiments have also been carried out to study the influence of variation of catalyst concentration and the results are presented in Table 2.

From the results (Table 2), it is evident that the speed of the reaction increases with increasing concentration of the iodine monochloride catalyst. But the use of iodine monochloride catalyst, above 1 ml of 0.005 M solution, necessitates a correction, because the iodine monochloride itself functions as an oxidant. This explains the apparent decrease in the titre in the experiments where 2 ml and 4 ml of catalyst solution have been employed. We recommend that the reaction between arsenite and vanadate be conducted in about 8.0 N sulphuric acid medium, using 1 ml of 0.005 M iodine monochloride solution as catalyst. Under these conditions, the reaction is completed in 15—20 min. The unreacted vanadate is determined by titration with standard ferrous ammonium sulphate solution, using N-phenyl anthranilic acid as indicator. The action of this indicator is not affected by iodine monochloride. Under these conditions a large

Table 2. *15 ml of about 0.05 N sodium vanadate solution + 10 ml of about 0.01 M arsenite solution + sulphuric acid to keep the overall acidity at 8 N + X ml of 0.005 M iodine monochloride solution + water to make upto 50 ml; titrated with ferrous ammonium sulphate after fixed intervals of time*

Amount of arsenite taken = 0.1150 millimoles

Amount of catalyst added ml	Amount of arsenite oxidised in millimoles			
	5 min	10 min	15 min	30 min
0.25	0.0285	0.0425	0.0610	0.0835
0.50	0.0625	0.0875	0.1040	0.1110
1.00	0.0995	0.1140	0.1145	0.1145
2.00	0.1030	0.1140	0.1140	0.1140
4.00	0.1125	0.1125	0.1125	0.1125

number of determinations of arsenite have been made. Some typicla results are recorded in Table 3.

Table 3

Amount of arsenite taken in millimoles	Amount of arsenite found in millimoles	Amount of arsenite taken in millimoles	Amount of arsenite found in millimoles
0.0645	0.0645	0.1614	0.1610
0.0969	0.0965	0.1940	0.1932
0.1295	0.1290	0.2260	0.2254

Osmic Acid as Catalyst

Preliminary experiments have shown that the reaction between arsenite and sodium vanadate becomes rapid enough for analytical purposes, in the presence of osmic acid at the temperatures of boiling water bath. An aliquot volume of the arsenite solution is added to a known excess of standard vanadate solution, which is treated with 1.0 ml of 1:3 sulphuric acid and 0.2 ml of 0.01 M osmium tetroxide solution and diluted to 50 ml. The mixture is heated on the boiling water bath for a definite time. It is then cooled, treated with enough sulphuric acid to keep the acidity at 1.0 N and titrated with standard ferrous ammonium sulphate solution after using diphenyl benzidine as indicator. The osmium tetroxide present does not interfere with the function of the indicator. The results are presented in Table 4.

Table 4

Amount of arsenite taken = 0.1202 millimoles

Time of heating at about 98°C in minutes	Amount of arsenite oxidised in millimoles	
	without catalyst	with catalyst: osmium tetroxide
2	0.0050	0.1201
5	0.0001	0.1201
15	0.0061	0.1201
30	0.0132	0.1201
45	0.0419	0.1201
60	0.0485	0.1201

From the results of the Table 4, it can be seen that arsenite is completely oxidised to arsenate by excess sodium vanadate in the presence of osmium tetroxide as catalyst in about 2 to 5 min at the temperature of boiling water bath. The reaction is very slow in the absence of the catalyst, when it is completed to the extent of only 30% even in one hour. Thus the specific advantage of the catalyst is evident. A large number of determinations of arsenite have been made by this method and some typical results are given in Table 5 (p. 184).

Table 5. *X ml of about 0.05 N sodium vanadate solution + Y ml of about 0.01 M arsenite solution + sulphuric acid to keep the overall acidity at 1 N + 0.2 ml of 0.01 M osmic acid + water to make upto 50 ml; kept in a boiling water bath for 5 min; cooled and titrated with standard ferrous ammonium sulphate*

Amount of arsenite taken in millimoles	Amount of arsenite found in millimoles	Amount of arsenite taken in millimoles	Amount of arsenite found in millimoles
0.0673	0.0672	0.1568	0.1562
0.0843	0.0842	0.1718	0.1712
0.1020	0.1016		

Summary

A vanadametric procedure has now been developed for the volumetric determination of arsenite, using either iodine monochloride or osmium tetroxide as catalysts.

References

[1] Bishop, E., and E. B. Crawford: Analyst **75**, 273 (1950); cf. Z. analyt. Chem. **134**, 48 (1951/52). — [2] Furman, N. H.: Science **59**, 56 (1924). — [3] Kolthoff, I. M., and E. B. Sandell: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **2**, 140 (1930); cf. Z. analyt. Chem. **87**, 473 (1932). — [4] Rao, G. Gopala, and Collaborators: Current Sci. **12**, 229 (1943); **13**, 180 (1944); **18**, 72, 124, 169, 381, 402 (1949); **19**, 90 (1950); **21**, 189 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **134**, 48 (1951/52). — Z. analyt. Chem. **146**, 167 (1955); **147**, 161 (1955). — Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 504 (1955); **13**, 313 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **149**, 209 (1956); **152**, 360 (1956). — [5] Singh, B., and R. Singh: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 408 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **146**, 454 (1955). — [6] Someya, K.: Z. anorg. allg. Chem. **139**, 237 (1924); **152**, 391 (1926); cf. Z. analyt. Chem. **70**, 467 (1927). — [7] Syrokomskij, V. S., and Coworkers: Zavodskaja Laborat. **7**, 1093 (1938); **9**, 818, 1077 (1940). — Ž. anal. Chim. **1**, 83 (1946). — [8] Tsubaki, I.: J. chem. Soc. Japan **66**, 10 (1945). — [9] West, D. M., and D. A. Skoog: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 301 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **148**, 144 (1955/56). — [10] Willard, H. H., and P. Young: Ind. Engng. Chem. **20**, 764 (1928); cf. Z. analyt. Chem. **87**, 468 (1932).

Prof. G. Gopala Rao, D. Sc., Head of the Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Scottish Church College, Calcutta-6, India

Electro-Migration on Paper in the Separation of Ions

Part IV*

By

Hari Gopal Mukerjee

(Eingegangen am 11. Januar 1957)

A successful application of the ionophoretic technique to the qualitative separation of the cations within group I [Ag, Hg (ous), Pb],

* Part III: Z. analyt. Chem. **155**, 406 (1957).

group II A [Hg(ic), Pb, Cu, Bi, Cd] and group II B (As, Sb, Sn) has been reported in previous communications[2], besides the separation of various other cations from their various types of mixtures using electrolytes of different nature and strength.

Studies in the ionophoretic behaviour of the platinum group of ions within their own group and also in association with ions of other groups appear to have evaded any serious attention of workers in this field.

Lederer and Ward[1] applied the ionophoretic technique for: (1) recording the mobility of some of the cations of the platinum group, (2) separation of Cu from Au, Pt and Pd and (3) separation of Pd^{II} from Hg^{II}.

T. R. Sato, W. P. Norris and H. H. Strain[3] observed the migration of the ruthenium ion in lactic acid solution arriving at the very interesting conclusion that this ion forms 8 zones half of which migrated to the anode.

Only widely scattered investigations into this group and not a systematic study of this group have yet been done. It was, therefore, found desirable to carry on: (i) a systematic and extensive study of the mobility of the ions of the platinum group, (ii) their electrophoretic separation from each other and (iii) their separation also from other sulphide group ions.

The present paper presents an account of the study made on: (i) the migration rates of platinum and palladium ions, (ii) their separation from each other and (iii) their separation from Hg(ic), Cu, Bi, Cd, Fe, Zn, Ni and Co using various electrolytes of different strength.

Pt-Hg can be separated with electrolytes as hydrochloric acid, citric acid, oxalic acid, sodium potassium tartrate and sodium thiosulphate; Pt-Cu with potassium chloride, ammonium chloride, hydrochloric acid and citric acid; Pt-Bi with sodium citrate and potassium cyanide; Pt-Cd with potassium chloride, ammonium chloride, hydrochloric acid, potassium thiocyanate and tartaric acid; Pt-Fe with potassium chloride, ammonium chloride, hydrochloric acid, citric acid, potassium thiocyanate, potassium iodide, sodium thiosulphate and potassium cyanide; Pt-Zn with potassium chloride, ammonium chloride, hydrochloric acid, tartaric acid, potassium thiocyanate, sodium citrate, oxalic acid and potassium iodide; Pt-Co with potassium chloride, ammonium chloride, hydrochloric acid, sodium citrate, potassium thiocyanate, oxalic acid, potassium iodide and sodium thiosulphate; and Pt-Ni with potassium chloride, hydrochloric acid, ammonium chloride, potassium sulphocyanide, oxalic acid, potassium iodide and sodium thiosulphate.

Cations of the binary mixture of the type Pd-Hg have been separated with citric acid, oxalic acid and potassium iodide. Similar separations of Pd-Cu with potassium chloride, hydrochloric acid, ammonium chloride, tartaric acid and citric acid; Pd-Bi with potassium chloride, hydrochloric acid and ammonium chloride; Pd-Cd with potassium chloride, hydro-

Table 1 A. *Separation sequences and the distances traversed by the ions for 10 hours' run in 0.1 N potassium chloride solution*

—Cu : Pt+	—Cu : (Pd)+	—Cd : Pt+
—54 to —84 7 to 107;	—43 to —74 —4 to 67;	—33 to — 51 0 to 99;
—Cd : Pd+	—Fe : (Pt)+	—: Bi , Pd+
—45 to —58 0 to 80;	—35 to —74 —6 to 85;	0 to 10 20 to 83;
—Zn : Pt+	—Fe : Pd+	—Co : Pt+
—47 to —108 0 to 110;	—45 to —86 6 to 90;	—74 to —107 6 to 108;
—Zn : Pd+	—Ni : Pt+	—Co : Pd+
—37 to —106 0 to 79;	—44 to —88 4 to 117;	—67 to — 95 0 to 83;
	—Ni : (Pd) +	
	—34 to —89 —4 to 76.	

Table 1 B. *Separation sequences and the distances traversed by the ions for 10 hours' run in 0.1 N sodium citrate solution*

—(Pd) : Pt+	— : Bi , Pt+	—: Co , Pt+
—4 to 76 93 to 198;	56 to 90 100 to 199;	69 to 88 99 to 187;
	—: Zn , Pt+	
	63 to 91 95 to 189.	

Table 1 C. *Separation sequences and the distances traversed by the ions for 10 hours' run in 0.1 N ammonium chloride solution*

—Cu : Pt+	—Cu : Pd+	—Cd : Pt+
—48 to —68 1 to 109;	—58 to —80 0 to 11 & 30 to 90;	—23 to —39 0 to 100;
—Cd : (Pd), Pd+	—Fe : Pt+	—Fe : (Pd), Pd+
—17 to —28 —10 to 6 & 24 to 106;	—24 to —73 1 to 98;	—19 to —56 —6 to +8 & 24 to 103;
—Co : Pt+	—Co : (Pd), Pd+	—Zn : Pt+
—74 to —118 6 to 107;	—78 to —111 —10 to 10 & 31 to 113;	—75 to —112 0 to 100;
—Zn, Pd : Pd+	—Ni , Pd : Pd+	
—68 to —105 0 to —13 30 to 117;	—68 to —107 0 to —11 30 to 118;	
—Ni : Pt+	—(Bi) , (Pd) : Pd+	
—78 to —105 2 to 115 ;	—7 to +8 —5 to +10 24 to 115.	

Table 1 D. *Separation sequences and the distances traversed by the ions for 10 hours' run in 0.1 N hydrochloric acid solution*

—Cu : Pt+	—Cu : Pd+	—(Cd) : Pt+
—48 to —75 8 to 30 & 42 to 78;	—39 to —61 55 to 93;	—5 to +10 12 to 22 & 32 to 62;
—(Cd) : Pd+	—Co : Pt+	—Co : Pd+
—4 to +11 53 to 84;	—31 to —62 10 to 26 & 30 to 60.;	—28 to —54 51 to 79;
—(Zn) : Pt+	—(Zn) : Pd+	—Ni : Pt+
+21 to —10 19 to 66;	—9.5 to 24 46 to 68;	—40 to —65 0 to 22 & 34 to 58;
—Ni : Pd+	—: Bi , Pd+	—: Pt , Pd+
—43 to —85 51 to 99;	14 to 32 46 to 70;	7 to 56 56 to 76;
—(Pt) : Pt , Hg+	—Fe : Pt+	
—9 to 7 9 to 56 56 to 73;	—39 to —122 0 to 7 & 25 to 56.	

Table 2

Separation sequences of the ions of the binary mixtures				Electrolytic Soln.
— Cd : (Pt) +;	— Cd : Pd +;	— Zn : Pt +;	— Zn : Pd +;	0,1 N Potassium sulphocyanide
— Ni : Pt +;	— Ni : Pd +;	— Fe : (Pt) +;	— Fe : Pd +;	
— Co : Pt +;	— Co : Pd +.			
— Hg : Pt +;	— Hg : (Pd) +;	— Cu : Pt +;	— Cu : (Pd) +;	0.1 N Citric acid.
— (Fe) : Pt +;	— : (Pd), Zn +;	— Co : (Pd) +.		
— : Hg, Pt +;	— (Hg) : Pd +;	— (Co) : Pt +;	— (Co) : Pd +;	0.1 N Oxalic acid.
— (Zn) : Pt +;	— (Zn) : Pd +;	— : Ni, Pt +.		
— Fe : Fe, Pt +;	— Fe : Fe, Pd +;	— Co : Pt +;		0.1 N Potassium iodide
— Co : (Pd) +;	— Zn : Pt +;	— Zn : (Pd) +;	— Ni : Pt +;	
— Ni : Pd +;	— (Pd) : Hg +;	— (Pd) : Cd +.		
— Cd : (Pt) +;	— Cd : Pd +;	— Zn : Pt +;	— Zn : (Pd) +;	0.1 N Tartaric acid.
— Cu : (Pd) +;	— Co : Pd +.			
— Hg : Pt +.				0.1 N Sodium potassium tartrate.
— : Hg, Pt +;	— Fe : Pt +;	— Co : (Pt) +;	— Ni : Pt +;	0.1 N Sodium thiosulphate.
— Fe : (Pd) +;	— Co : Pd +;	— Ni : Pd +.		
— (Bi) : Pt +;	— (Fe) : Pt +;	— (Fe) : Pd +.		0.1 N Potassium cyanide.

chloric acid, ammonium chloride, tartaric acid, potassium thiocyanate and potassium iodide; Pd-Zn with potassium chloride, hydrochloric acid, ammonium chloride, tartaric acid, citric acid, potassium sulphocyanide, oxalic acid and potassium iodide; Pd-Fe with potassium chloride, ammonium chloride, pòtassium sulphocyanide, potassium cyanide, potassium iodide and sodium thiosulphate; Pd-Co with potassium chloride, hydrochloric acid, ammonium chloride, tartaric acid, citric acid, potassium thiocyanate, oxalic acid, potassium iodide and sodium thiosulphate and Pd-Ni with potassium chloride, hydrochloric acid, ammonium chloride, potassium sulphocyanide, potassium iodide and sodium sulphocyanide have been achieved.

Successful electrophoretic separation of platinum from palladium using hydrochloric acid and sodium citrate as electrolytes has been achieved.

Platinum and palladium ions were found to be adsorbed partly by the paper in certain electrolytes. The observed migration was the real movement of the ion including the tailings. In many cases the ionic movements of platinum and palladium were accompanied with diffusion or expansion of spot size. In some cases, however, more than two well defined spots were observed in different directions implying formation of two or more species. Thus, platinum ion in hydrochloric acid medium, iron (ic) in potassium iodide medium and palladium ion in sodium citrate and ammonium chloride medium were found to form two different zones in different directions.

Studies in the separation of the platinum group of ions and also their separation from Hg, Cu, Cd, Bi, Fe, Co, Ni and Zn were carried out using the same type of apparatus as previously reported. Chloroplatinic acid and the chlorides of Pd, Hg, Cu, Cd, Bi, Fe, Zn, Co and Ni were used.

The distances (in mm) traversed by the ions are given below their respective names in Table 1 (p. 186) showing sequences of separation. A negative sign indicates migration towards the cathode and positive sign towards the anode. In Table 2 (p. 187) only separation sequences of ions of binary mixtures are given. In Tables 1 and 2 the electrodes are indicated by the signs "+" and "—" and the starting point by ":". When the movements of the ions are towards the cathode, they are shown on the left side of the starting point, when towards the anode, they are shown on the right side of the starting point. An ion which moves partly towards the cathode and partly towards the anode is included in the parenthesis.

Examination of the migration data given in the Table 1 will show that it is difficult to obtain concurrent results on repetition even for the same pair of ions. This is due to variations in factors like treatment and wetness of paper, temperature, magnitude of the electro-osmotic effect and hydrostatic flow in the paper etc., which are difficult to maintain identical. In spite of all such limitations the data establish firmly that ionophoresis is an effective analytical tool for the identification, separation and even estimation of the ions examined.

An interesting feature of this series of observations is the detection of the formation of small well-defined compact zones in the migration of platinum and palladium ions in some electrolytes. These compact zones together with the clean and absolute separation of these ions from others promise to give scope for the quantitative estimation of the platinum and palladium ions using electrochromatographic technique.

Ruthenium, rhodium, osmium and iridium ions have also been separated from each other and from Au, Pt, Pd, Hg, Cu, Cd, Bi, Fe, Zn, Co and Ni using the same method. These are being communicated for publication as Parts VI, VII and subsequent despatches of this series.

Summary

Platinum and palladium ions have been separated electrophoretically from each other using hydrochloric acid and sodium citrate solutions. Their separation from Hg, Cu, Cd, Bi, Fe, Zn, Co and Ni has also been effected.

Acknowledgment. The author's best thanks are due to Prof. R. N. Das, Head of the Department of Chemistry, Prof. S. S. Maitra and Dr. D. K. Mitra of Scottish Church College, Calcutta, for their kind interest and advice during the progress of this work.

References

[1] Lederer, M., and F. L. Ward: Austral. J. Sci. **13**, 114 (1951); Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 355 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **138**, 387 (1953). — [2] Mukerjee, H. G.: Z. analyt. Chem. **154**, 344 (1957); **155**, 267 (1957); **155**, 406 (1957). — [3] Sato, T. R., W. P. Norris and H. H. Strain: Analyt. Chemistry **26**, 267 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **146**, 34 (1955).

Prof. H. G. Mukerjee, M. Sc., 3 Lake Place, Calcutta-29, India

---

Scottish Church College, Calcutta-6, India

Electro-Migration on Paper in the Separation of Ions

Part V*

By

Hari Gopal Mukerjee

(Eingegangen am 28. Januar 1957)

In previous communications[4, 5, 6], electromigration of Zn, Mn, As, Sb, Sn, Ag and Hg ions, their separations from each other and from various types of mixtures using electrolytes of different nature and strength have been reported.

* Part IV: Z. analyt. Chem. **156**, 184 (1957).

M. Lederer and F. L. Ward[1] electrophoretically separated Fe-Ni-Co using alcoholic KSCN as the electrolyte and Cu from Fe in 0.5 N hydrochloric acid medium applying 10 Volt per cm.

K. Macek and R. Přibil[2] ionophoretically separated Cu-Fe-UO_2^{++} using the disodium salt of EDTA.

M. Maki[3] electrophoretically separated Al from Fe by complex formation with polyphosphates. He also separated Ni-Cu-Fe and Fe from Al in acid medium containing HPO_3 or $(HPO_3)_3$.

H. H. Strain[8] separated Fe and Zn group of cations by one way development using lactic acid as the electrolyte. H. H. Strain and J. C. Sullivan[9] studied the electrophoretic separation of Fe-Al and Fe-Ni in ammoniacal tartrate medium.

The object of this paper is to present an account of the study made on the migration of Fe, Al and Be, separation of Al from Be, separation of Fe from Al, Ag, Hg, Pb, Cu, Bi, Cd, Zn, Co and Ni and its separation from different ternary and quaternary mixtures using different electrolytes of different strength. Separation sequences of Fe from As, Pt and Pd have already been reported in earlier papers[5, 7].

Fe-Al can be separated with electrolytes such as potassium nitrate, potassium sulphocyanide, potassium chloride, sulphuric acid, phosphoric acid and tartaric acid. Similar separation of Fe-Zn with potassium cyanide made ammoniacal, sodium nitrite and citric acid; Fe-Co with sodium salt of EDTA made ammoniacal, ammonium chloride, sodium potassium tartrate, citric acid, phosphoric acid and sulphuric acid; Fe-Ni with potassium sulphocyanide, potassium iodide, ammonium chloride, sodium citrate, sodium potassium tartrate, phosphoric acid and sulphuric acid; Fe-Ag with potassium cyanide, potassium cyanide made ammoniacal and phosphoric acid; Fe-Hg with potassium cyanide made ammoniacal, potassium sulphocyanide, potassium iodide, ammonium chloride, sodium citrate made ammoniacal; Fe-Bi with sodium potassium tartrate made ammoniacal, sodium nitrite and hydrochloric acid; Fe-Pb with EDTA made ammoniacal and sodium citrate; Fe-Cu with phosphoric acid and potassium iodide; Fe-Cd with EDTA made ammoniacal and potassium iodide and Al-Be with tartaric acid have been successfully achieved.

Successful separations of cations with distinct separate zones from ternary mixtures of the type Co-Fe-Ag, Ni-Fe-Ag with potassium nitrate Co-Zn-Fe and Co-Ni-Fe with tartaric acid, Hg-Cu-Fe and Hg-Bi-Fe with potassium chloride and Co-Fe-Bi, Ni-Fe-Bi, Cu-Fe-Bi, Cu-Fe-Hg and Fe-Bi-Hg with sodium nitrite have been achieved. Separations of cations with distinct separate zones from quaternary mixtures of the type Fe-Hg-Cu-Bi, Fe-Hg-Bi-Ni and Fe-Co-Hg-Bi with potassium

chloride and Fe-Co-Hg-Cu and Fe-Ni-Hg-Cu with sodium nitrite have also been achieved. All the four cations of the quaternary mixture Fe-Zn-Co-Ni can be easily and distinctly identified but cannot be separated as Zn forms partly overlapping zone with Ni.

The migration sequences of Al and Be ions have been studied. They form overlapping zone in all mediums except in tartaric acid medium.

It has been observed that ferric ion moves towards anode in EDTA made ammoniacal, sodium potassium tartrate, sodium citrate, sodium citrate made ammoniacal and citric acid medium; it moves towards cathode in potassium nitrate, sodium potassium tartrate made ammoniacal, ammonium chloride, potassium chloride, tartaric acid and phosphoric acid, in all other mediums tried, ferric ion sometimes moves towards cathode and sometimes towards anode.

Where ions can be separated from a quaternary mixture with a particular electrolyte, their separation sequences from different ternary and binary mixtures composed of the same ions have not been incorporated.

Ferric nitrate, aluminium sulphate and beryllium sulphate solutions were used for the preparation of the mixtures. The experiment was carried out using the same type of apparatus and following the same method of procedure, as previously reported. A d.c. current under a potential of 150 volt was passed for 5 hours for binary and ternary mixtures and for quaternary mixtures it was passed for 12 hours. Developing agents used were dithizone for zinc, quinalizarin for Al and Be and ammonium sulphide for all other ions studied.

The separation sequences of cations are given in Table 1 (p. 192 and 193).

In the Table the electrodes are indicated by the signs "+" and "—" and the starting point by ":". When the movements of the ions are towards the cathode, they are shown on the left side of the starting point; when towards the anode they are shown on the right side of the starting point. An ion which moves partly towards the cathode and partly towards the anode is included in the parenthesis.

Summary

A study of the migration sequences of ferric, aluminium and beryllium ions, separation of beryllium from aluminium and ferric ion from Al, Ag, Pb, Hg, Cu, Cd, Bi, Zn, Co and Ni in different electrolytes have been made. Ferric ions from different binary, ternary and quaternary mixtures have been successfully separated and four cations from a mixture Fe-Zn-Co-Ni can be easily identified. Their complete separation is not possible under the conditions studied.

Acknowledgment. Grateful thanks of the author are due to Prof. R. N. Das, Head of the Department of Chemistry, Prof. N. K. Mukerjee and Prof. A. C. Bhattacherjee of the Scottish Church College, Calcutta, for their valuable advice and kind interest in the work.

Table 1

Separation sequences of ions in mixture containing cations				Electrolytic solution
Two		Three	Four	
—(Fe) : Ag+.				0.1N Potassium cyanide
—(Fe) : Ag+; —(Fe) : Cd+;	—: Fe, Hg+; —Zn : (Fe)+.			0.1N Ammoniacal potassium cyanide
—: Fe, Cd+; —: Fe, Co+.	—: Fe, Pb+;			0.1N Ammoniacal EDTA
—Ni, Fe: +; —Al, Fe: +.	—(Fe) : Hg+;			0.1N Potassium thiocyanate
—Al, Fe: +;	—Be, Fe: +.	—Co, Fe : (Ag)+; —Ni, Fe : (Ag)+.		0.1N Potassium nitrate
—Al, Fe: +; —Fe: (Ag)+; —Co, Fe: +.	—Cu, Fe: +; —Ni, Fe: +;			0.1N Phosphoric acid
—Fe, Hg: +; —Co : (Fe)+;	—Ni, Fe: +; —Al, Fe: +.			0.1N Sulphuric acid
—(Co) : Fe+;	—(Ni): Fe+.			0.1N NaK-Tartrate
—Fe : (Bi)+.				0.1N NaK-Tartrate made ammoniacal
—Be, Al : +;	—Al, Fe: +.	—Co, Zn, Fe: +; —Co, Ni, Fe: +.	—Co, [Ni, Zn], Fe: +*.	1N Tartaric acid

Table 1 (continued)

—Al, Fe: +.				0.1N Tartaric acid
—Fe: Hg+;	—(Fe): Bi+.			0.1N Hydrochloric acid
—Fe: Cd+;	—(Fe): Hg+;			0.1N Potassium iodide
—Fe, (Cu): +;	—Ni, Fe: +.			
—Al, Fe: +.		—Cu, Fe: Hg+	—Ni, Fe: Bi, Hg+	0.1N Potassium chloride
		—Fe: (Bi), Hg+.	—Co, Fe: Bi, Hg+	
			—Cu, Fe: Bi, Hg+.	
—Fe: Hg+;	—Ni, Fe: +;			0.1N Ammonium chloride
—Co, Fe: +.				
—: Zn, Fe+;	—Co: Fe+.			0.1N Citric acid
—Co: Fe+.				1N Citric acid
—(Pb): Fe+:	—(Ni): Fe+.			0.1N Sodium citrate
—(Hg): Fe+.				0.1N Na-Citrate made ammoniacal
—Zn, Fe: +;	—Fe: (Bi)+.	—Co, Fe: (Bi)+	—Ni, Cu: (Fe), Hg+	0.1N Sodium nitrite
		—Cu, Fe: (Bi)+	—Co, Cu: (Fe), Hg+.	
		—Cu, (Fe): Hg+		
		—Fe, (Bi): Hg+		
		—Ni, Fe: (Bi)+.		

* All the four cations of the mixture Fe-Zn-Co-Ni cannot be separated but can be easily and distinctly identified. The ions included within the sign [ ] indicate that a portion of their migration zones are common.

References

[1] Lederer, M., and F. L. Ward: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 355 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **138**, 387 (1953). — [2] Macek, K., and R. Přibil: Chem. Listy **49**, 367 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **149**, 126 (1956). — [3] Maki, M.: Jap. Analyst **4**, 302 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **150**, 208 (1956). — [4] Mukerjee, H. G.: Z. analyt. Chem. **154**, 344 (1957). — [5] Mukerjee, H. G.: Z. analyt. Chem. **155**, 267 (1957). — [6] Mukerjee, H. G.: Z. analyt. Chem. **155**, 406 (1957). — [7] Mukerjee, H. G.: Z. analyt. Chem. **156**, 184 (1957). — [8] Strain, H. H.: Analyt. Chemistry **24**, 356 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **137**, 447 (1952/53). — [9] Strain, H. H., and J. C. Sullivan: Analyt. Chemistry **23**, 816 (1951); cf. Z. analyt. Chem. **136**, 139 (1952).

Prof. Hari Gopal Mukerjee, 3 Lake Place, Calcutta-29, India

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Landwirtschaftlichen Universität Budapest

Die Bestimmung von Alkalihydroxyden neben Alkalicarbonaten nach der Fällungsmethode

Von

Ladislaus Szekeres und Elisabeth Bakács-Polgár

(Eingegangen am 18. Januar 1957)

Zur Bestimmung der Alkalihydroxyde neben Alkalicarbonaten werden allgemein die Verfahren von Winkler und Warder benützt[4, 14, 15, 16], die aber in der Praxis sehr oft unzuverlässige Resultate geben. Es liegen zahlreiche kritische Untersuchungen vor, die die Brauchbarkeit der Verfahren und ihre Fehlerquellen behandeln. Die Untersuchungen betreffen vorzugsweise die Methode von Winkler, da schon Küster[9] nachgewiesen hat, daß die aufeinander folgenden Titrationen mit Phenolphthalein und Methylorange (Methode von Warder) ungenaue Werte für den Gehalt an Alkalihydroxyd und Alkalicarbonat liefern. Küster empfiehlt das Winklersche Verfahren mit $BaCl_2$ als Fällungsmittel zur Bestimmung des Hydroxydgehaltes und die Titration mit Methylorange als Indicator zur Bestimmung der Gesamtalkalität. Poethke und Manicke[12] bestätigen in ihren ausführlichen und sorgfältigen Untersuchungen, daß die Winklersche Methode in verhältnismäßig konzentrierten (0,5n bis 1,0n) Lösungen genaue Resultate liefert. In 0,1n Lösungen treten dagegen Schwierigkeiten auf, die mit der Bildung von basischem Bariumcarbonat zusammenhängen dürften. Man kann aber nach Poethke und Manicke auch in 0,1n Lösungen befriedigende Resultate erreichen, wenn man bei Raumtemperatur mit soviel $BaCl_2$-Lösung versetzt, daß die $BaCl_2$-Konzentration nach der Fällung ungefähr 0,1n ist. Bei der Titration ist *wenig* Phenolphthalein zuzusetzen. Trotz diesen Feststellungen wird das

Winkler-Verfahren in den Lehrbüchern meist für Lösungskonzentration von 0,5n empfohlen. Nach McKinney[8] ist das Verfahren zur Prüfung von Kesselwasser problematisch. Larson[10] weist darauf hin, daß die im Wasser gelösten SO_4^{2-}-Ionen ungenaue Resultate veranlassen.

Wiederholte Versuche, die Titrationen elektrometrisch (potentiometrisch) durchzuführen[3,5,6,7,11], geben unbefriedigende Resultate.

Die Winkler-Methode ist hauptsächlich dann unbrauchbar, wenn die CO_3^{2-}-Konzentration im Verhältnis zur OH^--Konzentration groß ist[4,14]. Infolge Adsorption von Hydroxylionen an dem in großer Menge vorhandenen $BaCO_3$-Niederschlag, vielleicht auch infolge Bildung von basischem Bariumcarbonat ergibt die Messung eine kleinere OH^--Konzentration, als tatsächlich vorhanden ist.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß bei der Winkler-Methode die Säuretitration der Flüssigkeit, welche den $BaCO_3$-Niederschlag enthält, ein wenig schwerfällig ist, da das $BaCO_3$ sich in Mineralsäuren ziemlich leicht löst, und mit dem gleichzeitigen Verlust von CO_2 ein übermäßiger Verbrauch der Maßlösung eintreten kann. Die Winklersche Methode kann also aus den oben genannten Gründen zu niedrige, aus dem letzten Grunde zu hohe Hydroxylionengehalte vortäuschen.

Diese Umstände veranlaßten uns, die Bestimmung von Alkalihydroxyd und Alkalicarbonat nebeneinander nach der Fällungsmethode nochmals zu überprüfen und das Verfahren, wenn möglich, so weit abzuändern, daß die beschriebenen Fehler vermieden werden.

Eine befriedigende Lösung des Problems ergab sich schließlich, als wir die Titration mit Salzsäure durch eine solche mit $ZnCl_2$-Lösung als Maßflüssigkeit ersetzten. Indicator war wieder Phenolphthalein.

Die Brauchbarkeit dieses Indicators läßt sich auch theoretisch begründen. Die Löslichkeit von $BaCO_3$ in Wasser beträgt $9 \cdot 10^{-5}$ Mole/l, sie sinkt aber bei Anwesenheit von $3 \cdot 10^{-2}$ Molen/l $BaCl_2$ auf $2{,}7 \cdot 10^{-6}$ Mole/l. Die durch die Hydrolyse von $BaCO_3$ etwa verursachten Fehler sind bei dieser Verdünnung zu vernachlässigen. Die Löslichkeit von $Zn(OH)_2$ beträgt $1{,}44 \cdot 10^{-5}$ Mole/l, d. h. 100 ml gesättigte $Zn(OH)_2$-Lösung sind nur 0,03 ml 0,1n $Zn(OH)_2$-Lösung äquivalent. Da das $Zn(OH)_2$ eine schwache Base ist ($K_1 = 4 \cdot 10^{-5}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-9}$), so ist das gelöste $Zn(OH)_2$ auf den Phenolphthalein-Indicator wirkungslos.

Die Titration mit $ZnCl_2$-Lösung kann anfangs schnell erfolgen, vor dem Äquivalenzpunkt muß man aber langsam (tropfenweise) titrieren, da wegen Desorption der OH^--Ionen die entfärbte Mischung wieder rot wird. Wenn die Konzentration der CO_3^{2-}-Ionen in Verhältnis zu der OH^--Konzentration groß ist (wenn also z. B. auf 10 ml 0,1n NaOH-Lösung 8—10 ml 0,1m Na_2CO_3-Lösung vorliegen), führt man die Titration in der Nähe des Äquivalenzpunktes besonders vorsichtig durch, da

man sonst 2—3 Tropfen weniger Maßlösung verbraucht als dem theoretischen Wert entspricht.

Tab. 1 zeigt die Resultate einer Reihe der durchgeführten Messungen.

Tabelle 1

10 ml 0,1 n NaOH-Lösung wurden mit X ml 0,1 m Na_2CO_3-Lösung (Spalte 1) und 2 X ml 0,1 m $BaCl_2$-Lösung (Spalte 2) versetzt und mit 0,1 n $ZnCl_2$-Lösung titriert (Spalte 4). In Parallelversuchen wurden jeweils 10 ml 0,1 n NaOH-Lösung ohne Carbonatzusatz mit der 0,1 n $ZnCl_2$-Lösung titriert (Blindproben) (Spalte 3)

1	2	3		4		5	6
ml 0,1 m Na_2CO_3-Lösung (X)	ml 0,1 m $BaCl_2$-Lösung (2 X)	Verbraucht ml 0,1 n $ZnCl_2$-Lösung für 10 ml 0,1 n NaOH-Lösung				Gefunden g NaOH in 10 ml 0,1 n NaOH-Lösung	
		ohne Na_2CO_3-Zusatz	Mittelwert	mit Na_2CO_3-Zusatz	Mittelwert	ohne Na_2CO_3-Zusatz	mit Na_2CO_3-Zusatz
0,25	0,5	10,20 10,18 10,23	10,20	10,12 10,08 10,10	10,10	0,0408	0,0404
0,5	1	10,10 10,03 10,00 10,03	10,04	10,03 10,05 10,08	10,05	0,04016	0,0402
1	2	10,10 10,00 10,00 10,08	10,04	10,05 10,05 10,05	10,05	0,04016	0,0402
2	4	10,00 9,98 10,02 10,00	10,00	9,95 10,00 10,00	9,98	0,0400	0,03992
4	8	9,95 9,98 10,00	9,97	9,90 9,90 9,90	9,90	0,0399	0,03960
6	12	10,00 10,00 10,00	10,00	9,90 9,90 9,90	9,90	0,0400	0,03960
8	16	10,00 10,00 10,00	10,00	9,93 9,95 9,90	9,92	0,0400	0,03968
10	20	10,00 9,98 10,02	10,00	9,85 9,87 9,90	9,87	0,040	0,03949

Wir untersuchten auch die Wirkung der $BaCl_2$-Konzentration auf die Ergebnisse der Messungen und stellten fest, daß bei einer kleinen $BaCl_2$-Konzentration zuviel Maßlösung verbraucht wird, d. h. die Hydrolyse des $BaCO_3$ ist — in Übereinstimmung mit der Feststellung von LE

Blanc[1,2] und Schmitt[13] — bemerkbar. Wie die Zahlen der Tab. 2 zeigen, erreicht man aber ohne großen $BaCl_2$-Überschuß richtige Resultate. Andererseits wirkt auch viel $BaCl_2$ nicht störend.

Tabelle 2

10 ml 0,1 n NaOH-Lösung wurden mit X ml 0,1 m Na_2CO_3-Lösung (Spalte 1) und wechselnden Mengen 0,1 m $BaCl_2$-Lösung (Spalte 2) versetzt und mit 0,1 n $ZnCl_2$-Lösung titriert (Spalte 4). In Parallelversuchen wurden jeweils 10 ml 0,1 n NaOH-Lösung ohne Carbonatzusatz mit der 0,1 n $ZnCl_2$-Lösung titriert (Blindproben) (Spalte 3)

1	2	3	4
ml 0,1 m Na_2CO_3-Lösung (X)	ml 0,1 m $BaCl_2$-Lösung	Verbraucht ml 0,1 n $ZnCl_2$-Lösung für 10 ml 0,1 n NaOH-Lösung (Mittelwerte)	
		ohne Na_2CO_3-Zusatz	mit Na_2CO_3-Zusatz
0,25	0,5	10,43	10,40
	10	10,30	10,30
0,5	1	10,30	10,30
	10	10,30	10,29
1	2	10,40	10,34
	11	10,31	10,30
2	4	10,33	10,33
	12	10,31	10,29
4	8	10,31	10,29
	14	10,29	10,24
6	12	10,34	10,25
	16	10,31	10,29
8	16	10,34	10,26
10	20	10,29	10,20

Versuche

Verwendete Lösungen

1. *0,1 n $ZnCl_2$-Maßlösung.* Die Lösung wurde durch Auflösen von ZnO (puriss.) in Salzsäure hergestellt (die Lösung darf keine freie Salzsäure enthalten). Zur Titerkontrolle diente die komplexometrische Titration in der üblichen Ausführung.

2. *0,1 n NaOH-Lösung.* Bei der Bereitung der Lösung ging man von möglichst carbonatarmem Natriumhydroxyd aus. Die Titerstellung erfolgte mit Schwefelsäure (Phenolphthalein als Indicator) und mit der $ZnCl_2$-Maßlösung. Die Titrationen mit Schwefelsäure ergaben etwas höhere Werte als die Titrationen mit $ZnCl_2$-Lösung da mit Schwefelsäure auch die Hälfte des in der Natronlauge vorhandenen Carbonats mitbestimmt wurde, während die $ZnCl_2$-Titration in Anwesenheit von $BaCl_2$ nur das Natriumhydroxyd erfaßte.

3. *0,1 m $BaCl_2$-Lösung, 0,1 m Na_2CO_3-Lösung, 0,1 n Salzsäure, 1%ige alkoholische Phenolphthaleinlösung, Methylorangelösung* usw. wurden auf übliche Art hergestellt.

Verfahren

Man bestimmt in einem Teil der zu untersuchenden Lösung die Gesamtalkalität durch Titration mit 0,1 n Salzsäure unter Verwendung von Methylorange als Indicator. Aus dem Titrationsergebnis berechnet man die Menge Alkalicarbonat, die in der Lösung maximal vorhanden sein kann. Zur Feststellung des Hydroxydgehaltes löst man eine ungefähr 0,04 g NaOH äquivalente Stoffmenge in 10—25 ml CO_2-freiem Wasser, gibt soviel $BaCl_2$ dazu (zweckmäßig als 0,1 m Lösung), daß die Lösung nach der Fällung noch ungefähr 0,10—0,15 g $BaCl_2$ enthält und schüttelt gut durch. Hierauf fügt man 1—2 Tropfen 1%iger Phenolphthaleinlösung zu (viel Phenolphthalein stört die Beobachtung des Endpunktes) und titriert *sofort* unter ständigem Schütteln mit 0,1 n $ZnCl_2$-Lösung bis zum Verschwinden der roten Farbe. Unmittelbar vor diesem Endpunkt wird die Lösung plötzlich rosenrot. Wenn man jetzt den Kolben einige Sekunden schüttelt, verstärkt sich das Rosenrot wegen Desorption der OH^+-Ionen. Die letzten Tropfen der Maßlösung gibt man, jedesmal die Desorption abwartend, langsam (in Intervallen von mehreren Sekunden) zu.

Zusammenfassung

Das beschriebene Verfahren zur Bestimmung von Alkalihydroxyd neben Alkalicarbonat beruht darauf, daß man das vorhandene Carbonat mit $BaCl_2$-Überschuß fällt und das in Lösung verbliebene Hydroxyd mit 0,1 n Zinkchloridlösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator titriert. Das Verfahren liefert genaue Resultate, selbst wenn Carbonat in der doppelten Menge gegenüber dem Hydroxyd vorliegt.

Literatur

[1] Le Blanc, M.: Z. anorg. allg. Chem. **53**, 344 (1907). — [2] Le Blanc, M., u. K. Novotny: Z. anorg. allg. Chem. **51**, 188 (1906). — [3] Davis, C. E., E. T. Oakes u. H. M. Salysbury: Ind. Engng. Chem. **15**, 182 (1923). — [4] Erdey, L.: Bevezetés a Kémiai Analizisbe, II. rész., S. 94, Budapest. 1955. — [5] Greenfield, R. E., u. A. M. Buswell: J. Amer. chem. Soc. **44**, 1435 (1923). — [6] Hildebrand, J. H.: J. Amer. chem. Soc. **35**, 847 (1913); vgl. diese Z. **53**, 186 (1914). — [7] Ikukov, I. I., u. V. M. Gortikov: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **35**, 853 (1930). — [8] McKinney, D. S.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **3**, 192 /1931). — [9] Küster, F. W.: Z. anorg. allg. Chem. **13**, 127 (1897); vgl. diese Z. **37**, 182 (1898). — [10] Larson, R. F.: Preprint of paper read before the Hartford meeting of Amer. Soc. Mech. Engng. (June 1—3, 1931). — [11] Little, E., u. E. M. Durand: J. Amer. Leather Chemists Assoc. **20**, 19 (1925); vgl. diese Z. **79**, 143 (1930). — [12] Poethke, W., u. P. Manicke: diese Z. **79**, 241 (1930). — [13] Schmitt, K. O.: diese Z. **70**, 321 (1927). — [14] Vogel, A. I.: A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis, p. 242, London: Longmans, Green and Co. 1951. — [15] Warder, R. B.: Chem. News **43**, 228; vgl. diese Z. **21**, 102 (1882). — [16] Winkler, Cl.: Die Maßanalyse. 2. Aufl., II. Bd., S. 141.

Prof. Dr. L. Szekeres, Budapest VII, Peterdy u. 12. — E. Bakács-Polgár, Budapest XII, Gaál József u. 28/a

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Literatur. L. H. Ahrens, *Quantitative Spectrochemical Analysis of Silicates. A Scheme of Quantitative DC Arc Analysis of the Silicate Minerals, Rocks, Soils and Meteorites.* 122 Seiten. Pergamon Press Ltd., London 1954. Preis £ 1.5.0.

Das Büchlein will nach Aussage des Verf. keine erschöpfende Übersicht über die Anwendung des Gleichstrombogens geben. Es ist eine Sammlung von Analysenmethoden, die sich in der Praxis bewährt haben und zusammengefaßt ein Schema für die spektrochemische Silicatanalyse geben. Es werden Angaben über die apparative Ausstattung, Standards und Fehlerbreite gemacht. Der spezielle Teil enthält Bestimmungsmethoden der einzelnen Bestandteile in Silicaten.

A. Küntzel, *Gerbereichemisches Taschenbuch.* Sechste, vollständig umgearbeitete Auflage. XII, 319 Seiten mit 57 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1955. Preis geb. 17,50 DM.

Durch eine vollständige und sehr sorgfältige Umarbeitung des Textes der seit mehreren Jahren vergriffenen 5. Auflage[1] ist das Taschenbuch wieder dem neuesten Stand der Entwicklung angepaßt worden. Insbesondere hat das in den Kriegs- und Nachkriegsjahren erschienene ausländische Fachschrifttum die notwendige Berücksichtigung gefunden; es wird in dem Taschenbuch aber auch ganz allgemein auf eine große Zahl neu vorgeschlagener Untersuchungsverfahren hingewiesen, für die soweit erforderlich ausführliche Arbeitsvorschriften gegeben werden. Sehr zu begrüßen sind die zahlreichen Literaturhinweise, die ein Zurückgehen auf die Originalarbeiten erleichtern. Der wesentliche Aufbau der 5. Auflage ist erhalten geblieben. Das Wiedererscheinen des Taschenbuches wird von allen mit einschlägigen Untersuchungen beschäftigten Laboratorien sehr begrüßt werden.

R. Hermann, *Handbuch der landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik (Methodenbuch).* Zweiter Band. L. Schmitt, *Die Untersuchung von Düngemitteln.* Zweite Auflage. XVI, 151 Seiten mit 7 Abbildungen. Neumann Verlag, Radebeul und Berlin 1954. Preis Halbl. 9,50 DM.

Für die 2. Auflage ist der zweite Band des Methodenbuches[2] vollständig neu bearbeitet und an zahlreichen Stellen ergänzt worden. Ganz neu ist der von E. Abrahamczik (Ludwigshafen) verfaßte große Abschnitt über die Bestimmung von Mikronährstoffen (Spurenelementen), in welchem die einschlägigen Verfahren in einer dem heutigen Stande entsprechenden Weise erschöpfend behandelt werden. Die Methoden zur Bestimmung der organischen Substanzen in Humushandelsdüngern sind in stark erweitertem Umfang beschrieben, viele andere Methoden (z. B. zur Bestimmung von Stickstoff, Jod, Fluor, Bor, Magnesium usw.) sind neu aufgenommen worden. Die alten Vorschriften zur Nachuntersuchung der Düngemittel, zur Probenahme usw. sind durch die jetzt geltenden ersetzt. Das Methodenbuch II kann auch in der neuen Auflage bestens empfohlen werden.

H. Kurtenacker

---

[1] Vgl. diese Z. **126**, 359 (1943).

[2] Vgl. diese Z. **123**, 141 (1942).

E. Stock, *Analyse der Körperfarben.* XII, 184 Seiten mit 144 Abbildungen im Text und auf Tafeln. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH., Stuttgart 1953. Preis Ganzleinen 27,50 DM.

Bei der Analyse der Körperfarben, also der Erd- und Mineralfarben, handelt es sich im allgemeinen nicht um die Durchführung vollständiger qualitativer und quantitativer Analysen, vielmehr soll möglichst einfach und rasch festgestellt werden, ob die betreffende Farbe im technologischen Sinn rein ist, oder, ob ein Farbgemisch vorliegt, das dann nach Art und Menge der Farbkomponenten zu prüfen ist. Die Untersuchungen setzen viel Erfahrung voraus, über die der Verfasser auf Grund seiner jahrzehntelangen Lehr- und Gutachtertätigkeit verfügt. Er empfiehlt in dem vorliegenden Werk zum Auffinden der wesentlichen Einzelbestandteile der Körperfarben die Reaktionen auf trockenem Wege (Flammenfärbungen, Perlenfärbungen, Lötrohrreaktionen), ferner Mikrokristallreaktionen und Nachweise mit organischen Reagentien, die im ersten Kapitel beschrieben werden. Der Hauptteil des Büchleins bringt ausführliche Anweisungen für die Prüfung der verschiedenen Mineral- und Erdfarben sowie an Hand von 59 Beispielen Analysengänge zur Untersuchung von Farbengemischen. Ein besonderes Kapitel beschäftigt sich mit der Prüfung der Farblacke, bei denen es auf die Identifizierung der vorhandenen organischen Farbstoffe ankommt. Der Verfasser benutzt hier als wesentliches Hilfsmittel die Mikrokristallbilder, die sich beim Eindunsten der Farbstofflösungen auf einem Objektträger ergeben. Das Werk enthält über 100 Mikroaufnahmen solcher Kristallbilder. Den Abschluß des Buches bilden Anweisungen zur Wasseruntersuchung, da die Beschaffenheit des Wassers bei der Herstellung der Farben eine große Rolle spielen kann. Das Werk wird jedem, der einschlägige Untersuchungen durchzuführen hat, wertvolle Anregungen geben.

Heermann-Agster, *Färberei- und textilchemische Untersuchungen. Anleitung zur chemischen und koloristischen Untersuchung und Bewertung der Rohstoffe, Hilfsmittel und Erzeugnisse der Textilveredlungsindustrie.* Neunte, neubearbeitete und verbesserte Auflage. VIII, 426 Seiten mit 70 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1956. Preis geb. 36,— DM.

Seit Erscheinen der 8. Auflage des Werkes von Heermann-Agster[1] sind erst wenige Jahre vergangen und doch mußten für die vorliegende 9. Auflage große Abschnitte vollständig umgearbeitet, zum Teil neu geschrieben werden, um das Werk wieder dem neuesten Stand der Textilveredlungsindustrie anzupassen. Neu aufgenommen wurden u. a. die Abschnitte über das Redoxpotential und die Messung des p_H-Wertes, die Papierchromatographie, die komplexometrischen Titrationen, die optischen Aufhellungsmittel, die Untersuchungsverfahren capillaraktiver Stoffe nach Wurzschmitt, die Nachweis- und Bestimmungsverfahren für synthetische Schlichte- und Appreturmittel usw. Trotz dieser Vermehrung des Inhaltes und der vielen Änderungen konnte der Umfang des Buches beibehalten werden, da veraltete und weniger wichtige Methoden aus den früheren Auflagen entfernt wurden. Das Werk wird wie bisher ein unentbehrliches Hilfsbuch bei allen einschlägigen Untersuchungen bleiben.

C. Kröger, *Grundriß der technischen Chemie. Teil V, Technische Pflanzen- und Tierstoffchemie.* 235 Seiten mit 84 Abbildungen und einer Übersichtstabelle. Verlag Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1954. Preis kartoniert 19,80 DM.

Im Rahmen einer Sammelreihe werden vom Verf. in diesem V. Teil die Rohstoffe der organisch-chemischen Technik behandelt, die ausschließlich dem Pflanzen- und Tierreich entstammen. — Rohstoffe fossilen Ursprungs (Kohle, Erdöl) sowie die Grundsubstanz Holz (Cellulose) sind anderen Bänden vorbehalten. —

[1] Besprechung der 8. Auflage vgl. diese Z. **135**, 131 (1952).

Die industriellen Verarbeitungsverfahren aller jener Rohstoffe, die in der Landwirtschaft, Viehhaltung usw. anfallen einschließlich der Produkte von Meerestieren, sind in drei großen Abschnitten zusammengefaßt. Zunächst werden die Rohstoffe selbst nach ihrem Vorkommen, den Inhaltsstoffen und der chemischen Konstitution ihrer Baustoffe — Kohlenhydrate, Wachse, Fette, Öle usw. — geschildert. Es folgen dann die Stoffveredelungen nach physikalischen und chemischen Arbeitsvorgängen. Der dritte Hauptabschnitt umschließt sodann die „Stoffwandlung". Diese ist nach *homogenen* Reaktionen (für Standöle, Fettspaltung, Kautschuk usw.) und *heterogenen* Reaktionen (z. B. für geblasene Öle, Chlorieren, Schwefeln, Aufschlüsse u. ä.) geschieden. Hieran reihen sich die *kolloidchemischen* Reaktionen (Baumwolle, Häute, Leder, Leime usw.), und die *katalytischen* Reaktionen (Firnis, Zucker u. ä.; Fetthärtung; Hydrolysieren und Vergärungen). Auf chemisch-analytische Untersuchungsmethoden ist fallweise kurz hingewiesen. Das Werk vermittelt mit seinen zahlreichen technischen und chemischen Zusammenstellungen, sowie den beachtlichen wirtschaftlichen Überblicken dem Industriechemiker reiche Kenntnisse.

M. W. Lindner, *Warenkunde und Untersuchung von Kaffee, Kaffee-Ersatz- und Zusatzstoffen.* Band 3 der von J. Schormüller und H. Melchior herausgegebenen Grundlagen und Fortschritte der Lebensmitteluntersuchung. IV, 156 Seiten mit einer Vierfarbtafel, einer Karte und 12 Textabbildungen. Verlag A. W. Hayns Erben, Berlin SO 36, 1955. Preis brosch. 14,50 DM., geb. 16,80 DM.

Aus der vorliegenden Monographie, die alles Wissenswerte über den Kaffeebaum, die Kaffeegetränke, die Kaffee-Ersatz- und -Zusatzstoffe, die Statistik, Pharmakologie, Therapie und Toxikologie des Kaffees, die gesetzlichen Bestimmungen usw. enthält, ist für den Analytiker der ausführliche Abschnitt (42 Seiten) über die Untersuchungsmethoden von besonderem Wert, zumal der Verf., wie er angibt, fast alle übernommenen Verfahren praktisch erprobt hat. Beschrieben werden die organoleptische Prüfung und sehr ausführlich die mikroskopische Untersuchung der zerkleinerten, gerösteten Ware. Die chemischen Prüfungsmethoden erstrecken sich auf die Bestimmung von Coffein, Extraktausbeute, Asche, Wassergehalt, Chlorogensäure, Rohfaser, Eiweiß, Fett, Zucker, Überzugsmittel, künstlicher Färbung, Geschmacks- und Aromawert, Trigonellin, Cholin und auf die Untersuchung der Kaffee-Ersatz- und Kaffee-Zusatzstoffe. W. Gottwald

Den Einfluß von Eisen auf die Bestimmung von Zinn in Messing und Bronze durch Fällung als Metazinnsäure untersuchen C. N. la Rosa, I. Geld, A. Ticker, S. F. di Lauro und J. L. Kalinsky[1] unter Anwendung von ^{113}Sn und ^{59}Fe (beides β^--Strahler). Die vergleichenden Versuche wurden wie folgt ausgeführt: 1 g der Legierung wurde in etwa 10 min in 23%iger Salpetersäure gelöst, mit destilliertem Wasser verdünnt und 30 min entweder auf 80° C oder auf 102° C (leichtes Sieden) erwärmt. Die ausgefallene Metazinnsäure wurde nach gründlichem Auswaschen mit 1%iger Salpetersäure abfiltriert und zu SnO_2 verglüht. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß insbesondere bei 102° C mit steigendem Fe-Gehalt steigende Mengen an Metazinnsäure peptisiert werden. Die Autoren stellen eine angenäherte Proportionalität zwischen Eisengehalt und peptisierter Sn-Menge fest und ermitteln daraus empirische Korrekturfaktoren: Wenn y den gefundenen Zinngehalt der Probe in Prozent, korrigiert für den Gehalt der Metazinnsäure an mitgefällten Metallen (Fe, Cu, Zn) und x den Fe-Gehalt der Probe in Prozent bedeuten, so findet man den korrigierten Sn-Gehalt k' nach der Gleichung $k = y + 0{,}15\,x - 0{,}08$ für Fe-Gehalte bis zu 4,4%. — Beleganalysen sind im Original enthalten.

H. Münzel

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1447—1451 (1956). New York Naval Shipyard, Brooklyn.

Zur polarographischen Zinkbestimmung in Aluminiumbronze geben D. R. Curry und J. T. King-Cox[1] folgende Schnellmethode an: 0,5 g Legierungsspäne werden in 5 ml 5 n Salzsäure mit je 1 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd in vier Zugaben vorsichtig gelöst, zum Schluß wird überschüssiges Peroxyd durch Kochen beseitigt. Nach dem Abkühlen wird Kupfer durch Zugabe von 150 mg Aluminiumpulver gefällt. Man filtriert durch ein Whatman Nr. 541-Filter, wäscht mit möglichst wenig Wasser nach und sammelt das Filtrat im Zentrifugenglas. Dann wird mit 5 ml 40%iger Natronlauge gefällt, gut umgerührt, zentrifugiert und dekantiert. Der Rückstand wird mit 5 ml Salzsäure klar gelöst und abermals mit 5 ml Natronlauge gefällt, zentrifugiert und dekantiert. Schließlich wird der neue Rückstand mit 1 ml Natronlauge und 2 ml Wasser versetzt und ein drittes Mal zentrifugiert und dekantiert. Sämtliche abzentrifugierten Klarlösungen werden mit 1 ml 0,2%iger Gelatine versetzt und auf 50 ml aufgefüllt. Ein aliquoter Teil wird dann nach Durchperlen von Stickstoff in üblicher Weise polarographiert (Tinsley Handpolarograph). Die Stufe bei $E_{1/2}$ = —1,3 V gegen die Bodenanode wird ausgewertet. Die Polarographie in stark alkalischer Lösung erfordert sorgfältige Überwachung der Capillarkonstante. Störende restliche Eisen- und Kupfergehalte (von kolloidem Eisen- und Kupferhydroxyd herrührend) werden am besten durch Schütteln mit Filterflocken und Filtrieren beseitigt. Weniger als 0,1% Zn in Bronze wird noch einwandfrei erfaßt. K. Cruse

Zur maßanalytischen Bestimmung von Cer und Chrom in Cer-Uran-Chrom-Legierungen benutzen Ch. V. Banks und J. W. O'Laughlin[2] das selektive Oxydationsvermögen der Perchlorsäure, welche in der Hitze nur Chrom in die 6wertige Stufe überführt, während Cer 3wertig verbleibt und so die anschließende ferrometrische Chromsäuretitration nicht beeinträchtigt. Oxydiert man in einem anderen Teil der Probe Chrom und Cer mittels Peroxydisulfat-Silbernitrat gemeinsam zu ihren höchsten Wertigkeitsstufen und titriert ebenfalls mit Eisen(II), so läßt sich aus der Differenz beider Titrationen der Cergehalt errechnen. Unter den von den Verfassern angegebenen Bedingungen sind Verluste durch Bildung von Chromylchlorid nicht zu befürchten. Für die Abwesenheit von Chlorid vor der Perchlorsäureoxydation muß Sorge getragen werden, weil sonst eine teilweise Reduktion des gebildeten Chromats erfolgt. — *Ausführung.* Die Uran-Chrom-Cer-Legierung wird in verdünnter Salz- oder Salpetersäure gelöst und in einem Meßkolben aufgefüllt. Zur *Chrombestimmung* entnimmt man einen etwa 2—50 mg Cr enthaltenden Teil, den man, falls eine salzsaure Lösung vorliegt, mehrere Male mit Salpetersäure abdampft. Die salpetersaure Lösung erhitzt man mit 10 ml 72%iger Perchlorsäure bis zum beginnenden Rauchen, welches man anschließend zur Vervollständigung der Chromoxydation unter Verwendung eines Rückflußaufsatzes noch 3—5 min fortsetzt. Man kühlt sofort zuerst mit heißem, dann mit kaltem Wasser ab, verdünnt möglichst schnell zu 100—150 ml und erhitzt nach Zugabe von 2—3 g Natriumhydrogencarbonat zum Sieden, bis durch angefeuchtetes Kaliumjodidstärkepapier kein freies Chlor mehr nachweisbar ist (10—15 min). Nach dem Erkalten gibt man 5 ml konz. Schwefelsäure zu, versetzt mit einem gemessenen Überschuß von Eisen(II)-ammoniumsulfat und titriert nach Zugabe von 1 ml 0,001 m Ferroinlösung mit einer eingestellten 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung zurück. — Zur *Bestimmung der Summe Chrom + Cer* erhitzt man einen anderen aliquoten Teil der Auffüllung mit 5—10 ml konz. Schwefelsäure bis zum Auftreten von weißen Dämpfen, verdünnt nach dem Abkühlen zu 250 ml und erhitzt nach Zugabe von 0,05 g Silbernitrat und

[1] Metallurgia (Manchester) **54**, 204—206 (1956). Naval Ordnance Inspection Dptm. (England).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1338—1340 (1956). Iowa State College, Ames, Iowa (USA).

2 g Kaliumperoxydisulfat 20 min zum gelinden Sieden. In der abgekühlten Lösung bestimmt man wie beschrieben den Gehalt an Chrom(VI) + Cer(IV). — Die angeführten Beleganalysen zeigen, daß bei der Chrombestimmung auch in Gegenwart von Cer und Uran selten ein relativer Fehler von $\pm$ 0,2% überschritten wird. Auch die sich aus der Differenz errechnenden Cer-Gehalte weisen keine größeren Abweichungen auf. H. Garschagen

Zur potentiometrischen Bestimmung kleiner Mengen Uran in Zirkonium reduzieren L. Silverman und M. E. Shideler[1] im Bleireduktor zu U^{IV}, welches in 3 n Salzsäure mit saurer Cer(IV)-sulfatlösung titriert wird. Eisen(III) erhöht den Potentialsprung am Endpunkt. Mit der Methode können noch 0,1 mg Uran bei einem 1000fachen und noch größeren Überschuß von Zirkonium ermittelt werden. — *Ausführung.* Man löst die Probe mit 5 ml konz. Überchlorsäure und etwas Flußsäure und engt auf ein kleines Volumen ein. Dann versetzt man mit 5 ml konz. Salzsäure, verdünnt auf 20 ml, gibt die Lösung durch einen Bleireduktor und läßt die reduzierte Lösung in eine Mischung aus 5 ml konz. Salzsäure und 2 ml 20%iger Ammoniumeisenalaunlösung in 5%iger Schwefelsäure fließen. Man wäscht mit insgesamt 20 ml 10%iger Salzsäure und titriert die Lösung unter Verwendung von Platin-Kalomelelektroden potentiometrisch mit Cer(IV)-sulfatlösung, die gegen Natriumoxalat eingestellt wird. Der Endpunkt liegt zwischen 600 und 800 mV. Mit den Reagentien ist ein Blindwert zu ermitteln. G. Denk

Elektrolytische Isolierung intermetallischer Eisen-Zink-Verbindungen und Bestimmung der Löslichkeit einiger Metalle in diesen Verbindungen. D. Horstmann und H. Malissa[2] wandeln ein von P. Klinger und W. Koch[3] zur Isolierung von Gefügebestandteilen aus Stahl entwickeltes Verfahren für die Freilegung von δ_1 und ζ-Kristallen des Systems Eisen-Zink aus einer Zinkgrundmasse ab. Der Elektrolyt enthält neben 5% Natriumcitrat 5% Zinksulfat und Phenacetin als Inhibitor. In den isolierten Kristallen gelöste Fremdmetalle werden nach bekannten mikrochemischen Methoden bei Einwaagen von einigen mg bestimmt, und zwar *Eisen* und *Antimon* photometrisch mit Thioglykolsäure bzw. Kaliumjodid, *Aluminium* bromatometrisch über die Oxinverbindung, *Kupfer*, *Cadmium* und *Zinn* polarographisch. Bezüglich Einzelheiten über die genaue Ausführung der Analysen sowie die erforderliche vorbereitende Arbeitstechnik muß auf das Original verwiesen werden, in welchem außerdem die Sättigungsgrenzen für einige dieser Metalle in den Eisen-Zink-Verbindungen angegeben werden. H. Garschagen

Eisen, Stahl. *Die Bestimmungsmethoden des Stickstoffs in Eisen* werden von J. Marot[4] kritisch geprüft, da bei den verschiedenen Analysenverfahren oft recht schwankende Ergebnisse erzielt werden. Beim Kjeldahl-Aufschluß beeinträchtigt der Siliciumgehalt die Werte, vermutlich sind in der Probe Silicium- und auch Kohlenstoffstickstoffverbindungen, die sehr schwer zersetzt werden. Die Versuche des Verf. zeigen jedoch, daß nach dreistündigem Erhitzen des Metalls auf 950° C der Stickstoff fast quantitativ durch Destillation mit Natronlauge erfaßt werden kann.

---

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 181—186 (1956). Atomics International, Canoga Park, Calif. (USA).

[2] Arch. Eisenhüttenwes. **27**, 423—428 (1956). Max-Planck-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf.

[3] Beiträge zur metallkundlichen Analyse, Düsseldorf 1949.

[4] Rev. Métallurgie **53**, 689—700 (1956). Section du Hainot du Centre National de Recherches Métallurgiques.

Mit der Bestimmung des Stickstoffs in Stählen auf nassem Wege beschäftigen sich J. Calmettes und J. Drain[1] in einer Abhandlung. Üblicherweise wird der Aufschluß entweder mit verdünnten Säuren (= löslicher Stickstoff) oder mit verdünnten Säuren, anschließender Konzentrierung und Zusatz eines Oxydationsmittels, z. B. Wasserstoffperoxyd (= Gesamtstickstoff) durchgeführt. Besonders zu achten ist dabei auf die Reinheit der Reagentien und Geräte und auf Ammoniakdämpfe im Arbeitsraum. Glasgeräte werden mit Säuren gewaschen und unmittelbar vor dem Gebrauch mit dest. Wasser gespült. Für die Bestimmung des *löslichen Stickstoffs* wird eine abgeänderte *Vorschrift* gegeben: 2 g der Probe werden mit 20 ml 50%iger Überchlorsäure gelöst. Dann wird bei mäßiger Temperatur eingeengt, bis weiße Nebel entweichen und mit dest. Wasser aufgenommen. — Für die Erfassung des aufgeschlossenen Stickstoffs hat sich die Übertragung der von J. P. Riley[2] für die Bestimmung von Ammoniak im Meerwasser ausgearbeitete Methode bewährt. Zur Reinigung werden 15 ml Natronlauge (600 g NaOH/l) mit 15 ml Wasser verdünnt und 15 ± 1 ml abdestilliert. Zu der so von flüchtigen Basen befreiten Lauge wird die Aufschlußlösung, die höchstens ein Volumen von 25 ml haben soll, gegeben und es wird mit höchstens 12 ml Wasser nachgespült. Dann werden 25 ± 1 ml abdestilliert und mit 5 ml 0,01 n Salzsäure aufgefangen. Das Destillat wird im Meßkolben mit 16 ml Natriumphenolatlösung (12,5 g Phenol + 5,4 g NaOH in 100 ml) und 8 ml NaOCl-Lösung (0,9 g akt. Cl/100 ml) und 4 ml 0,00024 m $MnSO_4$-Lösung versetzt und mit Wasser, welches über Amberlite IRA-400 u. IR-120 (2:1) gereinigt wurde, auf 100 ml verdünnt. Zur Entwicklung der blauen Farbe wird 45 min auf 70° C erwärmt und dann die Lichtabsorption bei 20° C mit $\lambda = 625$ mμ gemessen. G. Denk

Zur spektralphotometrischen Bestimmung des Vanadiums in Stählen eignet sich nach Untersuchungen von J. Eeckhout und A. Weynants[3] die gelbe Farbe (Absorptionsmaximum bei 480 mμ), die sich in sehr verdünnten Lösungen (10^{-4}—10^{-3}%) von Vanadat in starker Essigsäure (1:1) auf Zusatz einer 0,01%igen Lösung von Diphenylbenzidin in Eisessig bildet. Die farblose Reagenslösung färbt sich an der Luft und am Licht bald gelb. Man verwendet deshalb am besten stets eine frisch bereitete Lösung. Die Gelbfärbung mit Vanadin erreicht ihre maximale Intensität erst bei mehrfachem Überschuß und nach einer Wartezeit von 10—40 min, je nach der Vanadiumkonzentration. Durch 10minutiges Erhitzen im Thermostaten auf 50° C und anschließendes Abkühlen läßt sich der relativ stabile Endwert der Extinktion rasch einstellen. Die Meßwerte haben einen positiven Temperaturkoeffizienten von etwa 0,32%/° C bei Zimmertemperatur. Sie folgen dem Beerschen Gesetz im Konzentrationsbereich von 10^{-4}—10^{-3}% V, entsprechend 1—10 μg Vanadium in der Ausgangslösung. Oxydationsmittel und gefärbte Ionen stören. Störende Metalle werden durch Elektrolyse an der Quecksilberkathode in 1 n Schwefelsäure oder durch Fällung des Vanadins aus reduzierendem Medium mit $NaHCO_3$[4] und anschließende Elektrolyse abgetrennt. Die relative Standardabweichung der Bestimmungen ist kleiner als 1%. — *Arbeitsvorschrift.* a) *Reine Vanadatlösungen.* Zu genau 10,00 ml einer frisch bereiteten 10^{-2}%igen Lösung von Diphenylbenzidin in Eisessig pipettiert man 1 ml der essigsauren (1:1) Vanadatlösung, schüttelt 2 min und mißt nach entsprechender Wartezeit (10—40 min bzw. 10 min bei 50° C) die Extinktion bei 480 mμ gegen eine Blindprobe und bezieht den Meßwert auf eine Eichkurve, die mit der gleichen Reagenslösung hergestellt wurde. b) *Vanadium in Stählen.* Die in geeigneter Weise gelöste Stahlprobe (0,1

[1] Rev. Métallurgie **53**, 682—688 (1956). Soc. des Forges et Ateliers du Creusot.
[2] Anal. chim. Acta **9**, 575 (1953); vgl. diese Z. **144**, 203 (1955).
[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 145—153 (1956). Univ. Gent (Belgien).
[4] Vgl. Fußnote [1], S. 205.

bis 0,5 g) wird mit 2 ml konz. Schwefelsäure abgeraucht und nach Zusatz von 50 ml Wasser bis zur Auflösung der Sulfate gekocht. Dann überführt man die Lösung in das Elektrolysengefäß. Nach beendeter Elektrolyse trennt man sie vom Quecksilber, überführt sie in einen 100 ml-Meßkolben, neutralisiert mit Ammoniak und verdünnt bis zur Marke. Man pipettiert einen aliquoten Anteil dieser Lösung in einen 100 ml-Meßkolben, gibt einige Tropfen 0,01 n Kaliumpermanganatlösung hinzu und erhitzt nach einigen Minuten bis zum Verschwinden der Permanganatfarbe. Nach Abkühlung läßt man genau 50 ml Eisessig hinzufließen und verdünnt dann mit Wasser bis zur Marke. Die Lösung enthält nunmehr 1—10 μg V/ml. Man verfährt weiter nach Vorschrift a). — Auf diese Weise können Vanadingehalte von 0,5—5% im Probenmaterial bestimmt werden. Kleinere Mengen werden vor der Elektrolyse durch Fällung mit $NaHCO_3$ aus reduzierendem Milieu[1] angereichert. Dabei treten geringe Verluste auf. In Wolframstählen mit einem Verhältnis $W : V > 1$ kann Vanadin so nicht bestimmt werden. Das Verfahren wurde an einem Cr-Ni-Stahl mit 0,5% V geprüft. Die Ergebnisse sind befriedigend. — Für die optischen Messungen benutzten die Verff. ein Beckman-Spektralphotometer Modell DU und 1 cm-Küvetten. H. Specker

Ein Absorptionstitrationsgefäß für die Bestimmung von Schwefel im Stahl haben M. Roth und S. Lader[2] konstruiert. Das Gefäß dient zur Absorption von SO_2 in Jodlösung und anschließend auch gleich zur Titration mit Kaliumjodatlösung. Es besteht aus einem Dreihalskolben mit Gas-Ein- und -Austritt und Bürette mit KJO_3-Lösung. Durch 2 Dreiwegehähne kann das Gefäß von unten mit der Jodlösung gefüllt, später auch entleert und ausgespült werden. G. Denk

Für die Bestimmung von kleinen Mengen Mangan und Silicium in metallischem Nickel empfiehlt S. Yokosuka[3] folgende Verfahren. — *Bestimmung von Mangan.* Man löst die Probe in Salpetersäure und fällt das Mangan samt dem vorhandenen Eisen aus ammoniakalischer Lösung mit H_2O_2. Man löst den Niederschlag in Schwefelsäure-Salpetersäure [3 ml 2 n H_2SO_4 + 5 ml HNO_3 (1:3)] und oxydiert mit Ammoniumpersulfat und Silbernitrat zu MnO_4^-. Das Beersche Gesetz ist bis 2 μg Mn/ml erfüllt. Die Extinktion wird bei 510 mμ gemessen. Bei 0,00016% Mn beträgt die relative Standardabweichung 4,7%. Nach diesem Verfahren ist die Störung durch Kobalt bis 150 mg unerheblich. — *Bei der Bestimmung des Siliciums* wird zunächst die Kieselsäure als Molybdatokieselsäure mit der Arsen- und Phosphorsäure mit Amylalkohol extrahiert und dann aus der organischen Phase mit einer Natronlauge-Borsäure-Pufferlösung selektiv rückextrahiert. Die untere Nachweisgrenze wird mit 0,0002% Silicium angegeben. Weiterhin enthält die Arbeit Angaben über die optimalen Bedingungen für die Reextraktion, die Farbentwicklung und Temperatur. Die üblichen Verunreinigungen im metallischen Nickel stören nicht.
H. Specker

Zur schnellen photometrischen Bestimmung von Magnesium in Elektrolytnickel vereinfacht C. L. Luke[4] sein früher beschriebenes Verfahren[5] dadurch, daß er auf die vorhergehende Entfernung des Calciums verzichtet. Sein Gehalt beträgt meist

[1] Lundell, G. E. F., J. I. Hoffman and H. A. Bright: Chemical Analysis of Iron and Steel. New York: John Wiley & Sons 1931.

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1359 (1956). Picatinny Arsenal, Dover, N. J. (USA).

[3] Jap. Analyst **5**, 282—288 (1956) [Japanisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Bessi Mine Office, Sumitomo Metal Mining, Co., Ltd.

[4] Analyt. Chemistry **28**, 1443—1445 (1956). Bell Telephone Labs., Inc., Murray Hill, N. J. (USA).

[5] Luke, C. L., and M. E. Campbell: Analyt. Chemistry **26**, 1778 (1954); vgl. diese Z. **148**, 383 (1955/56).

$<0{,}01\%$ und es stört in dieser Menge nicht; Mn und Fe werden mit Ammoniak ausgefällt und Ni, Co, Cu, Ag, Au und die Platinmetalle werden mit Cyanid komplex gebunden. Die Dauer einer Analyse beträgt etwa 15 min. — *Ausführung.* Man löst je nach dem Mg-Gehalt 0,01—0,1 g der Probe, wobei die Einwaage mit reinem Nickel auf 0,1 g ergänzt wird, in 2 ml Salpetersäure (1:1), verdünnt nach dem Abkühlen auf 35 ml, versetzt mit 1 ml $Fe(NO_3)_3$-Lösung (2 g reines Eisen + 25 ml Salpetersäure [1:1] in 200 ml), oxydiert Mangan mit 1 ml 1%iger Ammoniumperoxydisulfatlösung, neutralisiert mit Ammoniak (D 0,90), bis Eisen eben ausfällt, und fügt noch 1 ml im Überschuß zu. Die Lösung erhitzt man auf 65° C, filtriert durch einen SQUIBB-Scheidetrichter, preßt den Rückstand aus, wäscht ihn aber nicht, kühlt und fügt zum Filtrat unter jedesmaligem Mischen nacheinander 10 ml Ammoniak, 5 ml 10%ige NaCN-Lösung, 5 ml Butylcellosolve (1:1), schüttelt dann mit 20 ml Oxinlösung aus und photometriert wie früher[1] beschrieben. — Zur Aufstellung der Eichkurve setzt man der Lösung von 0,1 g reinem Nickel steigende Mengen einer Magnesiumsalzlösung bekannten Gehalts zu. G. DENK

Nickelverunreinigungen in Erdölcrackkatalysatoren lassen sich nach A. T. BLACKWELL, A. M. DANIEL und J. D. MILLER[2] ohne vorherige Abtrennung einfach und schnell mit einer von den Verff. verbesserten Ausführungsform des Dimethylglyoximverfahrens photometrisch bestimmen. Die Verbesserungen bestehen hauptsächlich darin, daß das Dimethylglyoxim unter definierten p_H- und Temperaturbedingungen zugefügt wird. Bei Anwendung von Brom als Oxydationsmittel ergibt sich dann im Bereich 10—300 μg Ni eine tagelang stabile Rotfärbung. Die Reproduzierbarkeit und die Genauigkeit des Verfahrens sind gut, wie ein Vergleich mit gravimetrischen Ergebnissen zeigt. — *Aufstellung der Eichkurve.* 0 bzw. 1, 2, 3, 5, 10, 20 und 30 ml Standardlösung (10 μg Ni/ml) werden mit 5 ml 20%iger Weinsäurelösung, 2 ml Phosphorsäure (1:4) (zur Ausschaltung der Störung durch Fe und Al) und mit 2 ml Schwefelsäure (1:1) versetzt. Man verdünnt mit Wasser auf 50 ml und fügt 5 ml gesättigtes Bromwasser zu. Nach 1 min wird bis zum Verschwinden der Farbe des überschüssigen Broms tropfenweise Ammoniak (1:1) zugegeben. Nach weiterer Zugabe von 2 ml Ammoniak kühlt man auf unter 20° C ab, stellt mit 6 n Natronlauge den p_H-Wert auf $11{,}5 \pm 0{,}5$ ein und gibt sofort 2 ml 1%ige Dimethylglyoximlösung zu. Nach dem Auffüllen mit Wasser auf 100 ml wird nach 15 min die jeweilige Extinktion bei 530 mμ gemessen (Beckman DU). Die Störung durch Co und Fe ist bei dieser Wellenlänge unbedeutend. — *Arbeitsweise.* 2—5 g Probematerial werden in einer Platinschale mit kleinen Anteilen Flußsäure versetzt und zur Trockne abgedampft. Nach Zugabe von 5 ml Schwefelsäure wird 15 min erhitzt (SO_3-Nebel), in einen 250 ml-Meßkolben übergeführt, 5 min weitergekocht, abgekühlt und aufgefüllt. Man filtriert, entnimmt einen aliquoten Lösungsanteil mit einem Gehalt bis 300 μg Ni und verfährt weiter wie beschrieben; es unterbleibt lediglich die Zugabe der Schwefelsäure. H. SPECKER

Für die Bestimmung von Mikromengen an Mineralölen in organischen Lösungsmitteln und an Metallteilen geben B. D. LUFT und JE. S. ŠER[3] folgende zwei Verfahren an: 1. *Tüpfelverfahren* (halbquantitativ). Man tränkt ein dichtes Filtrierpapier mit einer 1%igen alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim, trocknet es an der Luft, taucht es in eine ammoniakalische 2 n Nickelnitratlösung und hält es 5—6 min über NH_3-Dämpfen (oder wäscht es mit Wasser und Alkohol und trocknet es an der Luft). Dann bringt man auf das Papier 5—6 Tropfen der Prüflösung (Öllösung: Schmieröl in Trichloräthylen, Spindelöl in Dichloräthan oder Chloroform),

[1] Vgl. Fußnote [5] S. 205.

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1209 (1956). W. R. Grace & Co., Baltimore 3, Md. (USA).

[3] Zavodskaja Laborat. **22**, 784—787 (1956) [Russisch].

trocknet das Papier und taucht es in 15%ige Schwefelsäure, die das Ni-Dimethylglyoximat auflöst und das Papier entfärbt. Da das Öl einen Schutzfilm auf der roten Ni-Verbindung bildet, bleiben die Ölflecken rosa- oder grellrotgefärbt. Man kann deren Färbung colorimetrieren; je nach der Ölmenge (0,01—3 g/l) erhält man eine Skala der Kontraste. Die Empfindlichkeit beträgt 0,02 g Öl/l, die Analysendauer 10 –15 min. — 2. Man kann die Ölmenge auch durch Extinktionsmessung im Wellenlängenbereich 250—400 mμ *spektrophotometrisch* bestimmen. Bei Ölgehalten von 0,01—3 g Öl/l ist das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt. Die Eichkurven sind Gerade. Die Bestimmungsempfindlichkeit für Maschinen-, Spindel- und Transformator-Öl beträgt 0,01 g Öl/l Lösungsmittel, der Bestimmungsfehler 2—3%, die Analyse dauert 5—7 min. Aluminiumteile werden in Benzol, andere Teile in Trichloräthylen getaucht, um die Ölmenge an ihrer Oberfläche zu bestimmen.

A. v. Wilpert

Zur Bestimmung von gelöstem Sauerstoff in Kohlenwasserstoffen (Düsenölen, Benzin, Benzol, Kerosin usw.) haben A. B. McKeown und R. R. Hibbard[1] die von W. A. Schulze, J. P. Lyon und L. C. Morris[2] modifizierte klassische Methode nach Winkler umgearbeitet und dabei die bei der Phasentrennung auftretenden Probleme eliminiert. Die Probe wird mit einer alkalischen Suspension von Mangan(II)- und Eisen(II)-hydroxyd geschüttelt. Anschließend wird angesäuert und erst danach die Phasentrennung durchgeführt. Entsprechend der Menge an gelöstem Sauerstoff kommt es zur Bildung von Eisen(III)-Ionen, die in üblicher Weise jodometrisch bestimmt werden können. — *Arbeitsweise.* Ein 500 ml-Schüttelkolben, der über einen Dreiwegehahn an eine Wasserstrahlpumpe und eine Propangasflasche angeschlossen ist, wird mit 50 ml einer Lösung beschickt, die jeweils etwa 0,2 n an Mangan(II)-sulfat, Eisen(II)-ammoniumsulfat und Salzsäure ist. Um den Luftsauerstoff aus dem Kolben zu entfernen, wird evakuiert, bis die Lösung unter dem herabgesetzten Druck zu sieden beginnt. Nun läßt man langsam Propan einströmen (an Stelle von Propan können auch andere inerte Gase verwendet werden). Dieser Arbeitsvorgang wird noch 2 mal wiederholt. Anschließend wird dann erneut evakuiert (1—2 min), der Kolben mit einer Schraubklemme verschlossen und abgehängt. Mit Hilfe eines kleinen Trichters gibt man zu der Eisen-Manganlösung 20 ml 2,5 n Natronlauge und 250 –300 ml der Probe, ohne das Vakuum aufzuheben. (Es ist darauf zu achten, daß dabei keine Luft in den Kolben eintritt.) Man schüttelt kräftig 30 min (Schüttelmaschine), gibt dann 25 ml 5 n Salzsäure zu, schüttelt einige Sekunden zur Neutralisation der Lauge und läßt das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter ab. Der Kolben wird mit 20 ml Wasser nachgewaschen. Die wäßrige Phase wird abgetrennt, mit 5 g Kaliumjodid versetzt und nach 10 min mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung titriert. Man läßt die Lösung noch etwa 30 min stehen. Falls der Stärkeindicator erneut ausgeschiedenes Jod anzeigt, wird die Titration nun durch Zugabe einiger Tropfen Maßlösung beendet. Mit 50 ml der Eisen-Manganlösung wird eine Blindwertbestimmung in der beschriebenen Weise durchgeführt. Bei Gegenwart von Peroxyden in der Probe wird eine empirische Korrektur vorgenommen. Sie beträgt 1,7 ml Sauerstoff/l Öl je Peroxydzahl der Probe. Mercaptane beeinflussen die Ergebnisse nur unwesentlich.

K. Machner

Zur polarographischen Bestimmung von elementarem Schwefel in verflüssigten Petroleumgasen geben J. B. Gregory und G. Matsuyama[3] folgende Methode an:

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1490—1492 (1956). Lewis Flight Propulsion Lab., National Advisory Committee for Aeronautics, Cleveland, Ohio (USA).

[2] Oil Gas J. **38**, 149 (1940).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 1343—1345 (1956). Union Oil Co. of California, Brea, Calif. (USA).

Die Probe, deren Abnahme nach der ASTM-Methode D 1265—53 T erfolgt, wird in der vorgeschriebenen Entnahmebombe gewogen. Nach Entspannen und Verdampfen des Petroleumgases wird zweimal mit 5 ml Pyridin sorgfältig ausgespült und das Pyridin gesammelt, wobei Restmengen mit Methanol aus der Bombe gespült werden. Nach Zugabe von 1 ml konz. Salzsäure wird mit Methanol auf 50 ml aufgefüllt. Ein aliquoter Teil der Lösung wird dann 10 min mit Stickstoff durchperlt und zwischen — 0,1 und — 0,6 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode polarographiert. Mit Standardpolarogrammen wird ausgewertet. Beim Verdampfen aus der korrosionsfreien Bombe treten Schwefelverluste höchstens im Betrag von 0,001 ppm auf. Wird eine Schwefelwasserstoffoxydation verhindert (luftfreie Probenahme!), so werden in einer 400 g Probe 0,01 ppm noch gerade erfaßt. Bei Gehalten von weniger als 1 ppm beträgt der Fehler 0,02 ppm. Wird zur Beschleunigung der Verdampfung oder bei Analyse von höher als Butan siedenden Gasen erwärmt, so ist mit größeren Schwefelverlusten zu rechnen (entsprechend der Dampfdruckkurve). K. Cruse

Die Bestimmung kleiner Phenolmengen in Kohlenwasserstoffen erfolgt nach E. Ch. Rud' und S. Ja. Skočilova[1] mit Hilfe des colorimetrischen Verfahrens, das auf der Messung der mit diazotierter Nitranilinlösung erhaltenen Farbe beruht. Das Verfahren wurde an Gemischen von Phenol mit α-Methylstyrol geprüft, die 0,001 bis 0,01% Phenol enthielten. 100—200 g der Gemische wurden mit einer alkoholischen 1%igen Lösung von Alkalihydroxyd (in Portionen zu je 10 ml) extrahiert (jedesmal 3—5 min Schütteln). Die Extrakte wurden gesammelt, mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt; davon wurden 50 ml mit einem Gemisch gleicher Volumina einer 0,1%igen salzsauren Lösung von p-Nitranilin und einer 0,05%igen $NaNO_2$-Lösung versetzt. Die Färbung wurde im Dubosq oder mit Vergleichslösungen, die bekannte Phenolmengen enthielten, gemessen. Nach den Beleganalysen betragen die Abweichungen der gefundenen Werte von den Sollwerten einige Zehntausendstel Prozente. A. v. Wilpert

Eine colorimetrische Bestimmungsmethode von Hydroxyprolin in Gelatine und Kollagen geben D. S. Miyada und A. L. Tappel[2] an. Es handelt sich um eine Modifikation der Methode von R. E. Neuman und M. A. Logan[3]. Die bei der Bildung des Farbkomplexes auftretenden Unregelmäßigkeiten werden bei dem neuen Verfahren vermieden. — *Ausführung.* 1 ml Probe, das 1—15 μg Hydroxyprolin (HP) enthält, versetzt man mit 1 ml 0,01 m Kupfersulfatlösung, 1 ml 2,00 n Natronlauge und 1 ml 6%igem Wasserstoffperoxyd. Das Gemisch schüttelt man 5 min mechanisch und weitere 5 min in einem Wasserbad von 80° C. Bei relativ niedrigem HP-Gehalt verwendet man 0,05 m Kupfersulfatlösung. Nach dem Kühlen werden 4 ml 1,5 n Schwefelsäure unter Schütteln und dann 2 ml 5%ige p-Dimethylaminobenzolaldehyd (2mal aus Äthanol umkristallisiert)-lösung in 1-Propanol (Fraktion zwischen 96 und 97° C) zugesetzt. Die Lösung wird 3 min geschüttelt und zur Farbentwicklung 30 min in ein Wasserbad von 80° C gebracht. Man mißt bei 560 mμ. Ein Blindwert, der statt der Probe 1 ml Wasser enthält, läuft mit. Bei 560 mμ ist die Absorption eine lineare Funktion der HP-Konzentration, wenn sie innerhalb 1—15 μg/ml liegt. Tyrosin und Tryptophan, die eine ähnliche Reaktion geben, stören in einer Konzentration von 500 μg/ml bzw. 100 μg/ml nur zu 2,00 bzw. 1,30%. E. Müller, Würzburg

---

[1] Zavodskaja Laborat. **22**, 919 (1956) [Russisch]. Fabrik für synthet. Kautschuk, Krasnojarsk.

[2] Analyt. Chemistry **28**, 909—910 (1956). Univ. Davis, Calif. (USA).

[3] J. biol. Chemistry **184**, 299 (1950).

Lösungsmittel für Cellulose auf der Basis Eisen-Weinsäure-Alkalihydroxyd. G. JAYME und W. BERGMANN[1] weisen darauf hin, daß neben den bereits früher mitgeteilten Eisen-Weinsäure-Alkalihydroxydlösungen[2] auch der Eisen-Weinsäurekomplex 1:1 von W. FRANKE[3] und von A. PAIRA[4] in Natronlauge oder Kalilauge ein Lösungsmittel für native Cellulose darstellt, wobei auch bei 12stündiger Einwirkung reinen Sauerstoffs auf die darin gelöste Cellulose kaum mit einem Abbau der Cellulose zu rechnen ist. Der Abbau unterbleibt völlig bei Zusatz eines geringen Überschusses von Natriumtartrat, wodurch die Lösefähigkeit der Lösung [75—350 g/l bei Gegenwart freier Natronlauge (0,5—3,0 n)] noch erhöht wird. Die Darstellung der Tartrato-Ferrisäure in größeren Mengen erfolgt nach einer früher gegebenen Vorschrift[5]. K. CRUSE

Eine Schnellmethode zur Bestimmung des Carbonylgehaltes von Acrylnitril teilen R. L. MAUTE und M. L. OWENS jr.[6] mit. Geringe Mengen (0—0,2%) von Aldehyden und Ketonen in Acrylnitril werden durch Oximierung mit Hydroxylaminhydrochlorid in wasserfreier methanolischer Lösung bestimmt. Acetaldehyd läßt sich nach 1 min Oximierungszeit, der Gesamtcarbonylgehalt nach 5 min durch Titration der freigewordenen Salzsäure mit methanolischer Natronlauge gegen Thymolblau bestimmen. Acetaldehyd wird von 0—0,1% mit einem Fehler von ± 0,003%, die Summe der Carbonyle auf ± 0,005% genau bestimmt. Methylvinylketon, das stets anwesend ist, verursacht bei der Acetaldehydbestimmung einen konstanten absoluten Fehler von + 0,005%. — *Ausführung.* 25 ml Acrylnitril werden im trockenen 250 ml-Titrationskolben mit 8 Tropfen Thymolblaulösung (0,04 g in 100 ml Methanol) versetzt. Etwa vorhandene Säurespuren werden mit 0,03 n methanolischer Natronlauge bis zur Gelbfärbung neutralisiert. In einen weiteren Kolben gibt man 100 ml Hydroxylaminchlorhydratlösung (40 g $NH_2OH \cdot HCl$ in 2 l Methanol), 8 Tropfen Indicatorlösung und neutralisiert ebenfalls bis zur gelben Farbe. Man setzt das Reagens der Probe zu und mischt. Ein sofortiger Farbumschlag nach Rot zeigt Acetaldehyd an. Zu seiner Bestimmung titriert man nach 1 min rasch auf Gelb, das etwa 10—15 sec bestehen bleiben soll. Zur Bestimmung des Gesamtcarbonylgehaltes titriert man nach 5 min auf gleiche Weise. K. GASSNER

Polarographische Kontrolle des Gehalts an Stabilisator und Methylmethacrylat in dem Monomeren. Nach M. I. BOBROVA, A. N. MATVEJEVA, A. T. ALEKSANDROV, T. V. KOBYLJANSKAJA und L. A. SOKOLOVA[7] bestimmt man zunächst das Methylmethacrylat in wäßrig-alkoholischer Lösung von Tetraäthylammoniumchlorid oder Tetramethylammoniumjodid als Grundlösung. Bei —1,8 bis —2 V werden deutliche Diffussionswellen gemessen, deren Höhen der Konzentration im Bereich 10^{-2} bis $4{,}5 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter proportional sind. Danach wird der Stabilisator Hydrochinon bestimmt, und zwar in Phosphatpufferlösung (p_H 7), ohne dessen Anwendung $E_{1/2}$ für Hydrochinon von 0,1 auf 0,5 V bei Konzentrationsänderungen des Hydrochinons ansteigt. Bei Anwendung von Phosphatpuffer im Gemisch mit Äthylalkohol werden

[1] Naturwissenschaften **43**, 300 (1956). Techn. Hochschule Darmstadt.

[2] JAYME, G., u. W. VERBURG: Reyon, Zellwolle andere Chemiefasern **32**, 193, 275 (1954).

[3] Liebigs Ann. Chem. **486**, 242 (1931).

[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1775 (1914).

[5] Reyon, Zellwolle andere Chemiefasern **1956**, Heft 1, 27.

[6] Analyt. Chemistry **28**, 1312—1314 (1956). Monsanto Chemical Co., Texas City Tex. (USA).

[7] Zavodskaja Laborat. **22**, 658—659 (1956) [Russisch]. Ingenieur-ökonom. Inst., Leningrad.

deutliche anodische Stufen mit $E_{1/2}$ bei —0,045 bis —0,055 V erhalten, deren Höhen der Konzentration im $5 \cdot 10^{-3}$—$4{,}5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Hydrochinon proportional sind. Alle Bestimmungen erfolgen nach Entfernung des Sauerstoff im Stickstoffstrom.

A. v. Wilpert

Für die Bestimmung der Sulfhydrylgruppen in veränderten Wollfasern mit 1-(4-Chlormercuriphenylazo)-naphthol-2 (CMN) schlägt R. W. Burley[1] folgendes *Verfahren* vor. Man wägt 6 Proben von 10—15 mg Wolle ab, die vorher im Soxhlet-Apparat 24 Std mit Hexan, dann 12 Std mit Äthanol extrahiert und zum Schluß 24 Std lang mit häufig gewechseltem destilliertem Wasser gespült worden sind, und bestimmt von einer weiteren Probe den Feuchtigkeitsgehalt durch Erhitzen auf 105° C bis zur Gewichtskonstanz. Jede dieser Proben übergießt man in einem Stopfenglase mit 10 ml CMN-Reagens (siehe unten), läßt einige Tage unter gelegentlichem Umschütteln bei 30° C stehen, saugt dann ab und prüft die Farbintensität des Filtrates. Nach dem Wiederaufgießen des Reagenses setzt man die beschriebene Behandlung fort, bis keine Veränderung der Farbdichte der CMN-Lösung mehr feststellbar ist, wozu bei Merinowolle etwa 14, bei Mohairwolle bis zu 25 Tagen benötigt werden. Nun standardisiert man das CMN-Reagens, indem man 10 ml mit 1 ml einer frisch bereiteten 10 mg-%igen Lösung von Glutathion in Formamid versetzt und 30 min lang bei Raumtemperatur unter Verschluß stehen läßt. Dann schüttelt man den Ansatz mit 10 ml frisch destilliertem Dimethylanilin durch, trennt dieses ab und bestimmt darin nach seiner Filtration colorimetrisch den in dieses Lösungsmittel quantitativ übergegangenen Überschuß des CMN. Sinngemäß kann man unter Verwendung von 2—3 mg β-Lactoglobulin bekannten Wassergehaltes anstatt des Glutathions verfahren. Die Bestimmung der Farbintensität der CMN-haltigen Lösungen erfolgt in einem Spekker-Absorptiometer in 1 cm-Küvetten unter Vorschaltung des Blaugrünfilters Nr. 603. Durch Vergleich der Colorimeterwerte kann der Sulfhydrylgehalt der Wolle ermittelt werden. Er beträgt für Merinowolle etwa 20, für Mohairwolle um 32 Mikromol SH/g. — *CMN-Reagens.* Man destilliert technisches Formamid im Vakuum (0,1 mm, 55° C) unter Abtrennung des ggf. vorhandenen Wassers und neutralisiert das Destillat mit festem wasserfreiem Natriumcarbonat auf p_H 7,8—8,2. In 100 ml dieses reinen Formamids löst man 2—3 mg CMN.

K. Söllner

Zur Stickstoffbestimmung in Blättern des Kaffeebaumes nach Kjeldahl gibt J. B. D. Robinson[2] das Permanganatverfahren[3] als geeignetste Methode an. Halbmikrobestimmungen nach Aufschluß mit Schwefelsäure-Quecksilberoxyd-Kaliumsulfat, Schwefelsäure-Selen und Schwefelsäure-Permanganat nach A. E. Beet[3], je mit und ohne Zusatz von o-Thiolbenzoesäure[4] — zur Erfassung von Spuren Nitrat — zeigen folgendes: Die genaueste Methode stellt der Aufschluß mit Schwefelsäure-Selen unter Zusatz von o-Thiolbenzoesäure dar. Der mittlere Fehler der Einzelbestimmung beträgt 0,14%. Wegen der relativ langen Dauer dieses Aufschlusses (etwa 90 min) ist jedoch der Permanganatmethode der Vorzug zu geben, die bei 15—20 min Aufschlußzeit noch wesentlich genauere Resultate als die übrigen untersuchten Mischungen ergibt. Der mittlere Fehler des Mittels einer Doppelbestimmung

[1] Textile Res. J. **26**, 332—336 (1956). Nation. Chem. Res. Lab., Pretoria (Südafrikan. Union).

[2] Analyst **81**, 316—318 (1956). Coffee Res. Stat. P. O. Box 4, Ruiru, Kenya (Ost-Afrika).

[3] J. appl. Chem. **4**, 373 (1954); Nature (London) **175**, 513 (1955); vgl. diese Z. **148**, 287 (1955/56).

[4] McCutchan, P., and W. F. Roth: Analyt. Chemistry **24**, 369 (1952); vgl. diese Z. **137**, 378 (1952/53).

beträgt hier 0,9%. Das in jedem Fall nach Zusatz von o-Thiolbenzoesäure höher ausgefallene Ergebnis beweist die Anwesenheit von Nitrat. — *Ausführung.* 50 mg lufttrocken gemahlene Blätter (40 U. S. mesh) werden in stickstofffreiem Zigarettenpapier eingewogen und in 50 ml-Kjeldahl-Kolben, versetzt mit 4 ml konz. Schwefelsäure, 0,1 g o-Thiolbenzoesäure und Kaliumpermanganat nach Beet aufgeschlossen. Unmittelbar vor der Destillation wird konz. Natronlauge zugesetzt und anschließend in der von F. J. Scandrett[1] beschriebenen Apparatur — mit einem Liebigkühler anstelle des Luftkühlers — destilliert. Als Vorlage dient 1%ige Borsäurelösung nach S. H. Yuen und A. G. Pollard[2]. K. Gassner

Über die photometrische Mikrobestimmung von Hydroxylamin in Pflanzenstoffen berichten B. Jámbor und J. Kiss[3]. Bei Anwendung der durch B. Jámbor[4] auf Grund der Reaktion nach Blom verbesserten Methode zur Mikrobestimmung von Hydroxylamin in reinen Lösungen auf Pflanzenstoffe ergaben sich Abweichungen von 0—100%. Die genauere Untersuchung zeigte, daß der Hydroxylaminverlust beim Verreiben der Pflanzenteile am geringsten ist, wenn der p_H-Wert der verwendeten Lösung 0 ist. Sind aber Vitamin C, Phenole, Aceton oder andere Ketone in den Pflanzenteilen anwesend, so ist die Bestimmung von Hydroxylamin praktisch unmöglich. Verff. untersuchten deshalb die Methode von M. Lemoigne[5] Schritt für Schritt. Bei dieser Methode ist der heikle Punkt die Destillation, welche unter optimalen Bedingungen aus von Fremdstoffen freien Lösungen quantitativ verläuft. Anwesenheit von Pflanzenstoffen verursacht beträchtliche Abweichungen, daher empfehlen Verff. Parallelversuche mit einer zugesetzten, bekannten Hydroxylaminmenge, wodurch die Ergebnisse auf rund 10% reproduzierbar werden. Die Methode wurde auf verschiedene Pflanzenteile angewendet; die Ergebnisse waren allgemein negativ, ausgenommen bei gelagerten und im Winter gesammelten Pflanzen verminderten Stoffwechsels. J. Plank

Mit der papierchromatographischen Identifizierung organischer Säuren aus den Blättern von Bryophyllum calycinum befassen sich F. R. Bharucha und G. V. Joshi[6], um die Schwankungen des Säuregehalts der Blätter in Abhängigkeit von der Tageszeit feststellen zu können. — *Methodik.* Die Blätter von Bryophyllum calycinum werden zu verschiedenen Tageszeiten mit 80%igem Äthanol extrahiert und aliquote Teile davon auf ein Rundfilter-Papierchromatogramm (Durchmesser 35 cm) aufgebracht. Die Entwicklung und Besprühung des Chromatogramms erfolgt nach der Methode von J. Barnabas und G. V. Joshi[7]. Bezüglich der gefundenen Änderungen im Gehalt an Malon-, Isocitronen-, Oxal- und Bernsteinsäure vgl. Original. G. Kainz

Um Kupfer, Zink und Mangan in Pflanzenasche (Spinatasche) polarographisch zu bestimmen, reichert K. Yamamoto[8] die Metalle vorher an einem Kationenaustauscher an; dabei werden gleichzeitig störende Anionen entfernt. Man gibt die auf p_H 2 eingestellte Aschenlösung auf die Austauschersäule, wäscht mit 0,1 n

[1] Analyst **78**, 734 (1953); vgl. diese Z. **145**, 353 (1955).

[2] J. Sci. Food Agric. **4**, 494 (1953).

[3] Agrokém. és talajtan **5**, 135—145 (1956) [Ungarisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Budapest.

[4] Magyar Kémiai Folyóirat **57**, 275 (1951); Chem. Zbl. **1953** (I.) 903.

[5] Bull. Soc. Chim. biol. **18**, 841 (1936); **19**, 1350 (1937).

[6] Naturwissenschaften **43**, 327 (1956). Inst. of Science, Bombay (Indien).

[7] Analyt. Chemistry **27**, 443 (1955); vgl. diese Z. **149**, 121 (1956).

[8] Jap. Analyst **5**, 340—342 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Univ. Tohoku (Japan).

Salzsäure die Alkaliionen heraus und eluiert schließlich die Schwermetalle mit 3 n Salzsäure. Aus dieser Lösung entfernt man das Eisen durch Extraktion mit Äther. Polarographiert wird in Gegenwart von Weinsäure-Ammoniumchlorid-Ammoniak oder Äthylendiamintetraessigsäure. F. Neumann

Eine spektrochemische Bestimmungsmethode für Bor in Pflanzenasche beschreibt R. Pleticha[1]. Die mit dest. Wasser gesäuberte Pflanze wird im elektrischen Ofen verbrannt. 0,1 g dieser Pflanzenasche wird zusammen mit 1,8 ml verdünnter Salzsäure (1:3) und 0,2 ml 3%iger Nickelsulfatlösung als Bezugselement in ein Reagensglas gegeben und in der Wärme gelöst. Der Flüssigkeitsverlust durch das Erwärmen wird mit dest. Wasser wieder aufgefüllt, so daß das Endvolumen 2 ml beträgt. 15 Tropfen dieser Lösung werden mit einer Platinöse auf eine flache, vorgefunkte borfreie Kohleelektrode „ČKD Stalingrad" aufgegeben. Während des Aufgebens wird die plangeschliffene Kohleelektrode in einen auf 108° C aufgeheizten Eisenblock gesetzt. Es wird nur soviel Lösung aufgetragen, daß keine Rückstände auf der Oberfläche zurückbleiben. — Verf. gibt zwei spektrographische *Arbeitsvorschriften* an. Beim ersten Verfahren benutzt er einen Wechselstrombogen von 3—5 A, der zwischen der präparierten Elektrode und einer Kohleelektrode mit aufgedrehtem stumpfem Kegel übergeht. Die Spektren werden mit einem Spektrographen I SP 22 bei 20 μ Spaltbreite aufgenommen. Die Eichkurven erstrecken sich über einen Borkonzentrationsbereich von 0,001—0,05%. Die Belichtungszeit beträgt 20 sec. — Beim zweiten Verfahren verwendet Verf. einen Quarzspektrographen Q 24 mit 40 μ Spaltbreite. Zur Anregung wird ein kondensierter Hochspannungsfunken von 12 kV, 1500 pF, 0,8 mH und 35 Ω herangezogen. Bei einer Borkonzentration von 0,001—0,005% wird 6 min lang belichtet, während für den Bereich von 0,01—0,05% die Belichtungszeit 5 min beträgt. Ausphotometriert werden bei beiden Verfahren die Borlinien 2496,778 und 2497,733 Å gegen die Nickellinie 2437,888 Å. Die Eichlösungen werden hergestellt aus entsprechenden Mengen Borsäure oder Borax. Für genaue Bestimmungen werden diesen Lösungen noch 0,1 g borfreie Pflanzenaschen in verdünnter Salzsäure entsprechend den unbekannten Proben zugegeben. Borfreie Pflanzenasche kann unter anderem dadurch gewonnen werden, daß das Bor in Form von Borsäureester abdestilliert wird. Die Verarmung der Asche an Calcium, das dabei als Calciumsulfat am Filter zurückbleibt, wird durch anschließende Zugabe von äquivalenten Mengen Calciumchlorid zum Filtrat kompensiert. Verf. weist darauf hin, daß leicht Störungen durch Borverunreinigungen der Kohle hervorgerufen werden können. Ebenfalls ist es notwendig, auf die gleichartige Porosität der verwendeten borfreien Kohlen zu achten, die besonders großen Schwankungen unterworfen ist. F. Rosendahl

Über die Chromatographie der 2,4-Dinitrophenylhydrazone einiger Aldehyde und Ketone im Tabakrauch berichten D. A. Buyske, L. H. Owen, P. Wilder jr. und M. E. Hobbs[2]. — *Arbeitsweise.* Zunächst werden die Zigaretten 48 Std bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 58% gelagert (über einer gesättigten wäßrigen Lösung von $NaBr \cdot 2\,H_2O$). Man läßt 15 Zigaretten von einem automatischen Raucher in einem vorgeschriebenen Rhythmus bis auf eine bestimmte Länge abbrennen und kondensiert den Rauch schnell und vollständig in 4 hintereinandergeschalteten und in flüssige Luft getauchten Kühlfallen. Man löst das Kondensat anschließend sofort in 200 ml Methanol, die 2 g umkristallisiertes 2,4-Dinitrophenylhydrazin und 0,1 ml 1 n Salzsäure enthalten (der Alkohol muß vorher 24 Std über alkalischem Silbernitrat unter Rückfluß erhitzt und frisch destilliert werden). Die erhaltene, dunkel gefärbte Lösung wird 2 Std am Rückflußkühler erhitzt. 1 ml

[1] Pharmazie **11**, 486—489 (1956). Akad. landwirtsch. Wiss. Prag-Ruzyně.

[2] Analyt. Chemistry **28**, 910—913 (1956). Duke Univ. Durham, N.C. (USA).

der noch warmen Lösung wird auf Whatmanpapier Nr. 1 (20×40 cm), das vorher durch Eintauchen (30 sec) in N,N-Dimethylformamid imprägniert wurde, über die ganze Breite des Bogens strichförmig aufgetragen. Dabei wird der Methylalkohol mit Hilfe eines Föhns sofort verdampft, um zu verhindern, daß die aufgetragene Lösung verläuft. Nach einer Akklimatisierungszeit von etwa 12 Std (über Nacht) bei 15 bis 18° C in einer mit n-Hexan gesättigten Atmosphäre entwickelt man absteigend in üblicher Weise bei derselben Temperatur 4 Std unter Verwendung von n-Hexan (mit N,N-Dimethylformamid gesättigt) als beweglicher Phase. Man erhält scharf abgegrenzt 8 gelbe Streifen der nachstehend mit ihren R_f-Werten und (in Klammern) den Wellenlängen der Absorptionsmaxima genannten 2,4-Dinitrophenylhydrazone: 1. Furfuraldehyd (Trans-Form) 0,11 (295); 2. Furfuraldehyd (Cis-Form) 0,19 (300); 3. Formaldehyd 0,22 (350); 4. Acetaldehyd 0,30 (354); 5. Aceton 0,45 (358); 5a. Propionaldehyd 0,48 (357); 6. Methyläthylketon 0,64 (362); 7. Diäthylketon 0,82 (362) und 8. Butyraldehyd 0,89 (365). Da sich die 2,4-Dinitrophenylhydrazone von Aceton und Propionaldehyd beim ersten Mal nicht gut voneinander trennen lassen, eluiert man die entsprechende Bande mit Methanol, verdampft im Vakuum zur Trockne, löst den Rückstand in 0,2—0,3 ml Methylalkohol und wiederholt die Chromatographie in der beschriebenen Weise. Der qualitative Nachweis wird mit Hilfe eines Kontrollchromatogramms durchgeführt. Die quantitative Bestimmung erfolgt spektrophotometrisch. Dazu werden die Absorptionskoeffizienten der einzelnen Hydrazone bei den Wellenlängen der jeweiligen Absorptionsmaxima bestimmt. Man erhitzt ein Gemisch der genannten Aldehyde und Ketone in 200 ml gereinigtem Methanol mit einem 10fachen Überschuß an 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Gegenwart von 0,50 mmol Salzsäure, chromatographiert einen aliquoten Teil der erhaltenen Lösung in der beschriebenen Weise, schneidet die einzelnen Streifen aus dem entwickelten Chromatogramm, eluiert mit Methanol und mißt die Extinktion der einzelnen Eluate bei den obengenannten Wellenlängen. Mit dem erwendeten Methylalkohol, der trotz sorgfältiger Reinigung noch kleinste Mengen an Carbonylverunreinigungen enthält, wird eine Blindwertbestimmung in der beschriebenen Weise durchgeführt.

K. Machner

Die Bestimmung von Essig- und Buttersäure in Silofutter, das mit Metabisulfit behandelt worden ist, liefert, wie D. Purves[1] fand, nach der Ausführungsweise nach A. M. Smith[2] fehlerhafte Ergebnisse, da bei der Abtrennung der organischen Säuren durch Destillation auch Schwefeldioxyd in das Destillat übergeht. Zur Ausschaltung dieses Fehlers empfiehlt der Verf., das Destillat mit Wasserstoffperoxyd zu behandeln und das Gemisch von Schwefel-, Essig- und Buttersäure elektrometrisch mit Lauge zu titrieren, wobei der Laugeverbrauch bis p_H 3,6 der Schwefelsäure zugerechnet wird. — *Arbeitsweise.* Bei der Destillation werden 3 Anteile zu je 100 ml aufgefangen. Der 1. Anteil, der das gesamte Schwefeldioxyd enthält, wird mit 10 ml 20%igem Wasserstoffperoxyd 10 min auf 80° C erhitzt und nach Abkühlen potentiometrisch mit 0,1 n Lauge titriert. Der Verbrauch zwischen p_H 3,6 und 9 ist der anwesenden Essigsäure bzw. Buttersäure äquivalent. G. Kainz

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Über Titrationen von pharmazeutischen Produkten in Eisessiglösungen berichten U. Gallo und E. Mecarelli[3]. Die Publikation stellt eine Zusammenfassung von

[1] Chem. and Ind. **1956**, 990—991. East-Scotland Coll. Agric., Edinburgh.
[2] Analyst **63**, 777 (1938).
[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1518—1525. Fa: Farmitalia, Mailand (Italien).

in den letzten 4 Jahren in Italien durchgeführten und publizierten Arbeiten dar[1]. Die Verfasser gehen u. a. auf die Titration von Isonicotinsäurehydrazid, Anthrachinonderivaten, verschiedenen Aminen, auf die Trennung von Dimethylaminoantipyrin und Barbitursäurederivaten, die Bestimmung von Coffein neben Acetylsalicylsäure usw. ein. K. Brodersen

Eine neue Übersicht zu den Fortschritten der Polarographie in der Pharmazie in den Jahren 1953, 1954 und 1955 von P. Zuman[2] liegt vor[3]. Referiert werden Arbeiten über Reinheitsbestimmungen und über die Bestimmung von anorganischen Wirkstoffen (Kationen) und Vitaminen, Hormonen, Alkaloiden, Antibiotica, Chemoterapeutica, Terpenen, Lokalanaesthetica, Sedativa, Hypnotica, Desinfektionsmitteln, Süßstoffen, Antipyretica, Analgetica und anderen die Pharmazie interessierenden Verbindungen. 170 Arbeiten werden zitiert. K. Cruse

Die Feuchtigkeit pflanzlicher Drogen ist nach M. Kučera[4] einfach und mit — wie Belege zeigen — ausreichender Genauigkeit zu bestimmen, wenn man sich eines Geräts bedient, das aus einer ungleicharmigen Waage und einer Infrarotlampe besteht. Die Waage ist mit einer Skala versehen, an der man die Gewichtsverluste als Prozente Feuchtigkeit (bis zu 25%) ablesen kann. Der kürzere Arm der Waage trägt eine Schale, in die man das zerkleinerte Material (10 g) einwägt. Unter dieser Schale befindet sich, in einem mit reflektierendem Stanniol ausgekleideten Zylinder, die Infrarotlampe (150—160° C). Diese Schale hängt bis zu 2 cm in den Zylinder hinein. Ist sehr viel Feuchtigkeit vorhanden, so wägt man nur 5 g ein und kann die Skala bis zu 50% benutzen. H. Freytag

Die Analyse der Bestandteile des Unverseifbaren in Salbengrundlagen ist nach R. Springer und R. Herzinger[5] in den meisten Fällen aufschlußreicher als die Identifizierung der Fettsäuren. Unter „Unverseifbares" verstehen die Verff. wie üblich die Summe der in organischen Lösungsmitteln löslichen Lipoide, die weder direkt noch nach dem Erhitzen mit Ätzkali wasserlöslich sind. Paraffine und Silicone werden von Wachsalkoholen und Sterinen durch Adsorption der letzteren an Aluminiumoxyd getrennt. Die Bestimmung der unverseifbaren Anteile erfolgt nach der üblichen Methode des DAB 6. — *Auftrennung des Unverseifbaren.* Man isoliert das Unverseifbare mit Trichloräthylen (etwa 30—50 ml), läßt diese Lösung durch eine mit ungefähr 20 g Aluminiumoxyd (Wölm, basisch, Aktivität I) gefüllte Säule (etwa 20×1 cm) laufen und wäscht vier bis fünfmal mit je 20 ml Trichloräthylen nach. Das Filtrat enthält die Kohlenwasserstoffe, wie Paraffinöl, Vaselin, festes Paraffin sowie Silicone (Methylsiloxane). Zur Bestimmung destilliert man Trichloräthylen ab, trocknet 30 min bei 100° C und wägt. Der Silicongehalt des Rückstandes wird nach der früher mitgeteilten Methode[6] durch nasse Veraschung und Auswaage von SiO_2 bestimmt. Man filtriert den Veraschungsrückstand in einen Porzellanfiltertiegel und wäscht vor der Wägung zur Entfernung der letzten Paraffinspuren mit Äther oder Petroläther. Zur Bestimmung der an Alminiumoxyd adsorbierten Wachsalkohole und Sterine extrahiert man das getrocknete Adsorbat

[1] Anastasi, A., E. Mecarelli, P. Sensi, U. Gallo u. Mitarb.: vgl. u. a. diese Z. **140**, 233, 234 (1953); **146**, 35 (1955); **148**, 153 (1955/56); **150**, 132 (1956); **155**, 70 (1957).

[2] Pharmazie **11**, 449—456 (1956). Polarogr. Inst., Akad. Wiss. Prag.

[3] Vgl. Zuman, P.: Pharmazie **8**, 903 (1953); vgl. diese Z. **143**, 387 (1954).

[4] Československ. Farmac. **4**, 466—468 (1955) [Tschechisch].

[5] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch.pharmaz. Ges. **289**, 418—421 (1956). Univ. München.

[6] Springer, R., u. R. Herzinger: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **287**, 204 (1954); vgl. diese Z. **147**, 441 (1955).

mit 150 ml Essigsäureanhydrid im Soxhlet. Nach 1stündigem Kühlen im Eisschrank filtriert man die auskristallisierten, schwer löslichen Essigsäureester ab und untersucht Filtrat und Rückstand getrennt. Aus dem Filtrat scheidet man durch Erwärmen mit 300 ml Wasser die Acetate der Wachsalkohole (Cetyl-, Myristinalkohol, ferner ungesättigte Alkohole des Walrats und Wollfettes) ab. Sie werden nach dem Abfiltrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen mit 0,5 n Kalilauge verseift. Die Wachsalkohole werden wie bei der Ermittlung des Unverseiftbaren isoliert und durch die chemischen und physikalischen Kennzahlen identifiziert. — Der unlösliche Rückstand, der die Acetate des Ceryl-, Carnaubyl-, Myricyl-, und Melissyl-Alkohols, des Cholesterins und Isocholesterins enthält, wird mit der 10fachen Menge von 90%igem Alkohol 30 min erhitzt, wobei die aliphatischen Alkohole in Lösung gehen, während die Sterine ungelöst bleiben. Aus dem Filtrat werden die Wachsalkohole ausgeschieden, die Sterine im Rückstand können nach bekannten Verfahren getrennt und bestimmt werden. K. Gassner

Zur Bestimmung von Schwefel in pharmazeutischen Präparaten verwenden Z. Gruntová und G. Dušinský[1] das direkte Titrationsverfahren mit Natriumcyanidlösung nach D. A. Skoog und J. K. Bartlett[2]. Das Verfahren ist in Anwesenheit von Santonin, Zinkoxyd, Borsäure, weißem Ton, Wismutnitrat, Vaseline, Calciumcarbonat, CS_2, CCl_4, $CHCl_3$, Äther und Ricinusöl mit der Genauigkeit von 1,5% durchführbar. Die Bestimmung beansprucht etwa 10 min Arbeitszeit. — *Ausführung.* Eine Menge des Musters, die etwa 10 mg Schwefel enthält, wird mit 1 ml CS_2 erwärmt und dann werden 20 ml Aceton zugegeben. Die unlöslichen Anteile werden durch Filtration beseitigt. Zum Filtrate werden 4 ml Wasser zugesetzt; die Lösung wird unter Erwärmen mit der 0,05 m NaCN-Lösung in Isopropylalkohol bis zum blauvioletten Farbton des Indicators Bromkresolpurpur titriert[2]. Z. Stejskal

Zur Bestimmung von Arsen in pharmazeutischen Spezialitäten besonders bei Gegenwart von Eisen und Phosphat, verascht S. Simon[3] entweder mit Na_2O_2 in der Parr-Bombe, wobei Flüssigkeiten vorher zur Trockne eingedampft werden müssen, oder mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd. Die Lösung des Aufschlusses wird neutralisiert, mit 7 ml konz. Salzsäure angesäuert und auf rund 30 ml gebracht. Anschließend werden 2 ml 15%ige Kaliumjodidlösung und 1 ml 40%ige $SnCl_2$-Lösung in konz. Salzsäure zugegeben. Nach 15—30 min wird mit 2 g Zink Wasserstoff entwickelt und das entweichende AsH_3 in einem spitz zulaufenden Glas mit 1 ml einer Lösung von Jodjodkalium (0,25% J_2 und 0,4% KJ) und 0,2 ml einer 4,2%igen $NaHCO_3$-Lösung aufgefangen. Im Destillat wird dann das Arsen spektrophotometrisch als blauer Arsenmolybdatkomplex bestimmt, nachdem man das überschüssige Jod mit einer frisch bereiteten, 5%igen Metabisulfitlösung entfärbt hat. Die Methode eignet sich für 30—80 μg As. — Bei Abwesenheit von Phosphor und Silicium kann der Arsenmolybdatkomplex direkt in der Aufschlußlösung erzeugt und gemessen werden. Wenn kein Eisen vorhanden ist, läßt sich Arsen auch jodometrisch erfassen. G. Denk

Zur Gehaltsbestimmung von Amyl- und Äthylnitrit haben J. Büchi und R. Alther[4] Untersuchungen angestellt. Die Verfasser empfehlen, bei der Prüfung

[1] Československ. Farmac. **5**, 275—277 (1956) [Slowakisch]. (Mit engl. u. dtsch. Zus.fass.) Staatsanst. f. Arzneimittelkontrolle, Bratislava.

[2] Analyt. Chemistry **27**, 369 (1955); vgl. diese Z. **149**, 207 (1956).

[3] J. Pharmac. Belgique, N. S., **11**, 262—268 (1956). Service de Controle des Médicaments de l'Assoc. pharmac. Belge (Belgien).

[4] Pharmac. Acta Helvetiae **31**, 357—366 (1956). ETH Zürich (Schweiz).

von Amylnitrit nach der Vorschrift der Ph. Helv. V den Alkohol durch Aceton zu ersetzen, weil sonst zu hohe Werte erhalten werden. Die von den Verfassern vorgeschlagene getrennte Bestimmung von verseiftem und nicht verseiftem Anteil bei Salpetersäureestern[1] läßt sich bei Salpetrigsäureestern nicht anwenden. Der Estergehalt kann nur indirekt bestimmt werden. Man subtrahiert das Ergebnis der acidimetrischen Titration der salpetrigen Säure von dem Ergebnis der Bestimmung der Gesamtmenge an freier Säure und Ester. K. Brodersen

Zur Bestimmung von Hexamethylentetramin hat G. Dušinský[2] eine potentiometrische Titration ausgearbeitet, bei der sich die Antimonelektrode als Indicatorelektrode gut bewährt hat. — *Ausführung.* 0,1—0,5 g Hexamethylentetramin (HMT) in 25 ml Wasser (oder besser in 25 ml 50%igem Aceton) werden mit 0,1 oder 0,5 n Salzsäure titriert, wobei 1 ml 0,1 n Salzsäure 0,0014 g HMT entspricht. Die Anwesenheit von Aceton erhöht die Schärfe des Potentialsprungs. Bei Bestimmung von kleinen Ammoniakmengen neben großem Überschuß von HMT wird zuerst Ammoniak zum ersten Potentialsprung mit 0,1 n Salzsäure und dann HMT mit 0,5 n oder 1 n Salzsäure titriert. Auf diese Weise ist es möglich 0,002 g Ammoniak neben 1000fachem Überschuß von Hexamethylentetramin zu bestimmen.

Z. Stejskal

Über eine colorimetrische Agglutinationsmethode zur Bestimmung von Gerbstoffen berichten F. Gstirner, A. Bopp und H. Hopmann[3], die den Gerbstoffgehalt indirekt durch Verbindung der Agglutination mit der colorimetrischen Methode bestimmen. Zunächst werden in einer Gerbstofflösung alle mit Phosphorwolframsäure reagierenden Stoffe einschließlich der Farbstoffe colorimetrisch bestimmt. Darauf werden die Gerbstoffe durch Agglutination gefällt und die in der Lösung noch befindlichen Nichtgerbstoffe mit Phosphorwolframsäure colorimetrisch bestimmt. Die Differenz beider Bestimmungen entspricht nunmehr dem Gehalt agglutinierender Gerbstoffe. Zur Aufstellung der Eichkurve wird Acacatechin, hergestellt nach dem Verfahren von Perkin und Yoshitake[4], dem Tannin vorgezogen. — *Ausführung.* 20—100 mg feingepulverte Gerbstoffdroge wird 15 min lang mit 100 ml 30%igem Methanol am Rückflußkühler gekocht, darauf wird der Alkohol abdestilliert. Die wäßrige Extraktlösung wird unter zweimaligem Nachpülen mit je 10 ml Wasser in einen 100 ml-Meßkolben gebracht, mit 0,9 g Kochsalz versetzt und zur Marke aufgefüllt. Von dem Filtrat dieser Lösung wird 1 ml mit 9 ml physiologischer Kochsalzlösung versetzt. 1 ml der so erhaltenen Lösung wird mit 0,5 ml Phosphorwolframsäure nach Folin (100 g Natriumwolframat mit 80 ml 85%iger Phosphorsäure und 750 ml Wasser, 3 Std lang am Rückflußkühler gekocht, werden nach dem Erkalten mit Wasser auf 1000 ml aufgefüllt) versetzt und mit 15%iger Sodalösung auf 10 ml aufgefüllt. Die entstandene blaue Färbung wird sofort bei 436 mμ photometriert (Wert A). — Die *Fällung der Gerbstoffe* erfolgt nun in 1 ml der klaren, isotonischen Gerbstofflösung durch Agglutination mit wechselnden Mengen Blutkörperchenaufschwemmung[5], ergänzt auf 10 ml mit physiologischer Kochsalzlösung. Nach 12stündigem Stehenlassen wird 1 ml der filtrierten, überstehenden Flüssigkeit wie oben beschrieben colorimetriert (Wert B). Der Differenzbetrag A—B wird nach der Eichkurve, die entsprechend

[1] Büchi, J., u. R. Alther: Pharmac. Acta Helvetiae **31**, 121 (1956); vgl. diese Z. **154**, 223 (1957).

[2] Československ. Farmac. **5**, 274—275 (1956) [Slowakisch]. (Mit engl. u. dtsch. Zus.fass.) Staatsanst. f. Arzneimittelkontrolle, Bratislava (ČSR).

[3] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **289**, 188—196 (1956). Univ. Bonn.

[4] J. chem. Soc. (London) **81**, 1160 (1902), PK 464.

[5] Brandt, W., u. F. Schlund: Pharmaz. Ztg. **1924**, 598.

obiger Vorschrift mit Verdünnungen einer 20 mg-%igen Tannin (Merck)- bzw. Acacatechin-Stammlösung aufgestellt wird, auf mg Gerbstoff umgerechnet. Nach dieser Methode werden nur echte, therapeutisch wirksame Gerbstoffe bestimmt. Phlobaphene, Farbstoffe und Gallussäuren werden nicht miterfaßt. K. Wagner

Die Verteilung von Bromthymolblau zwischen Wasser von verschiedenen pH-Werten und Chloroform bei Anwesenheit der organischen Basen Procain, Strychnin, Ephedrin, Chinidin und Atropin wird von G. N. Thomis und A. Z. Kotionis[1] in Fortsetzung einer früheren Arbeit[2] untersucht. Die Ergebnisse ermöglichen eine sehr einfache *maßanalytische* und eine etwas kompliziertere *colorimetrische Bestimmung von Alkaloiden. — Zur maßanalytischen Bestimmung* werden 0,2 ml der Lösung der Base in Wasser oder Chloroform zu einer Mischung aus 2 ml Pufferlösung [Natriumcitrat/HCl/NaOH, (nach Sörensen), p_H 5,5] und 15 ml Chloroform gegeben. Unter Schütteln wird mit 10^{-3} m Bromthymolblaulösung titriert, bis die wäßrige Phase gelb gefärbt bleibt. — Bei der *colorimetrischen Bestimmung* wird die organische Base mit einem Überschuß des Indicators versetzt und das gebildete Indicatorsalz dann mit Chloroform ausgeschüttelt. Im Chloroformextrakt wird das Salz durch Schütteln mit Natronlauge zerstört und der wieder frei gewordenen Indicator colorimetrisch gemessen. Der Farbvergleich gegen eine Standardlösung kann bei einiger Übung mit dem Auge ohne optische Hilfsmittel ausgeführt werden. — Die Indicatorkonzentration soll bei der Messung $1 \cdot 10^{-5}$ bis $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ sein. Dieser Wert wird annähernd erreicht, wenn man in der wäßrigen Ausgangslösung die Indicatorkonzentration $4 \cdot 10^{-4}$ wählt. Ferner muß die wäßrige Lösung so gepuffert sein, daß keine freie Indicatorsäure in die Chloroformschicht gelangt. Dieser p_H-Wert beträgt für eine $4 \cdot 10^{-4}$ m Lösung vom Bromthymolblau 7,6. Und schließlich darf das Verhältnis Base : Indicator nicht kleiner als 0,5 werden, um eine vollständige Extraktion zu erreichen. Bei einer Indicatorkonzentration von $4 \cdot 10^{-4}$ in der Ausgangslösung darf also die Basenkonzentration höchstens $2 \cdot 10^{-4}$ sein. Es kann daher erforderlich werden, vor der colorimetrischen Messung erst eine angenäherte Bestimmung der Base, z. B. durch Titration mit einer Bromphenolblaulösung vorzunehmen. Als Beispiele werden Arbeitsvorschriften für die *Bestimmungen von Procain, von Procainhydrochlorid in einer Lösung von Magnesiumthiosulfat, von Ephedrin in einem Kaliumguajacsulfonatsirup, von Strychnin in einer Injektionslösung von Strychninsulfat, Natriumglycerophosphat und Natriumkakodylat und von Amphetaminsulfat in einer Mischung von Acetylsalicylsäure, Coffein und Phenacetin* gegeben. Die Verff. weisen zum Schluß auf zahlreiche weitere Anwendungsmöglichkeiten des Verfahrens in der pharmazeutischen, biologischen, toxikologischen usw. Analyse hin und bringen eine Literaturübersicht über ähnliche, von anderer Seite vorgeschlagene Bestimmungsmethoden.

G. Denk

Lokalanaesthetica (LA) mit freier Aminogruppe lassen sich nach A. Häussler[3] *mikrocolorimetrisch durch ihre Reaktion mit Tropaeolin 00 (I)* nach einem bereits für Hostacain[4] angewendeten Verfahren bestimmen. Man versetzt 5 ml einer 10—150 μg LA enthaltenden wäßrigen Lösung mit 5 ml Acetatpuffer von p_H 4,6,

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 457—465 (1956). Manufactures de matiéres colorantes, Athen (Griechenland).

[2] Thomis, G. N., und A. Z. Kotionis: Anal. chim. Acta **14**, 11 (1956); vgl. diese Z. **154**, 47 (1957).

[3] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **289/26**, 133—135 (1956). Farbwerke Hoechst A.G.

[4] Häussler, A., u. L. Ther: Dtsch. Apotheker-Ztg. **1955**, 886; vgl. diese Z. **151**, 207 (1956).

fügt 3 ml 0,1%ige bzw. gesättigte wäßrige Lösung von I zu und schüttelt den Ansatz 4mal mit je 5 ml frisch destilliertem, reinem Chloroform aus. Die unter Ausschluß von Wasserspuren in einem 25 ml-Meßkolben gesammelten, gelb gefärbten $CHCl_3$-Auszüge versetzt man mit 2 ml Säurereagens (1 ml konz. Schwefelsäure + 99 ml Methanol) und füllt mit $CHCl_3$ bis zur Marke auf. Die sofort auftretende intensive Violettrotfärbung ist unbeschränkt haltbar. Ihre Extinktion wird bei 545 mμ gemessen und unter Abzug des aus den Reagentien erhaltenen Blindwertes mit der von Standardlösungen bekannten Gehaltes an LA verglichen. Liegt ein unbekanntes LA vor, so muß dieses am zweckmäßigsten durch Überführung in das Pikrat identifiziert werden. Das Verfahren wurde von Verf. angewendet auf *Cocain, Cornecain, Falicain, Oxyprocain, Percain, Psicain, Rhenocain, Tutocain, Xylocain, Novocain, Hostacain* und *Stadacain.* K. Söllner

Die maßanalytische Bestimmung von Barbitursäure wird von L. G. Chatten[1] in wasserfreiem Medium unter Verwendung von Thymolblau als Indicator durchgeführt. Als Maßlösung dient 0,1 n methanolische Kalilauge, die gegen Benzoesäure eingestellt wird. Man löst etwa 200 mg Benzoesäure in 50 ml Chloroform, fügt 1 ml Methylalkohol und 4 Tr. 0,5%ige Indicatorlösung hinzu und titriert bis zum Farbumschlag nach Violett. Mit den verwendeten Reagentien wird eine Blindwertbestimmung durchgeführt (der Blindwert beträgt etwa 0,10 ml 0,1 n Maßlösung). Die Analyse von Barbituraten wird in derselben Weise ausgeführt (Einwaage 40—50 mg). Zur Bestimmung von Barbitursäure in Handelsprodukten werden etwa 20 Tabletten fein gepulvert. Einen Teil der Probe mit einem Barbitursäuregehalt von 40—50 mg extrahiert man 10 min mit 40 ml Chloroform unter ständigem Rühren, saugt anschließend ab, wäscht mit 10 ml Chloroform nach, gibt zum Filtrat 1 ml Methanol und 4 Tr. 0,5%ige Indicatorlösung und titriert wie oben angegeben. Zum Ansetzen der Maßlösung und des Indicators sowie als Zusatz während der Analyse wird stets nur wasserfreier Methylalkohol verwendet. Die Titration soll möglichst unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit durchgeführt werden. Nach den mitgeteilten Analysenzahlen beträgt die Genauigkeit der Methode einige Zehntel Prozente. K. Machner

Eine einfache mikrokristalloskopische Methode zur Identifizierung von Barbituraten kann nach L. I. Rapaport[2] darauf gegründet werden, daß die substituierten Barbitursäuren in charakteristischen Formen kristallisieren. Von den freien Säuren (Luminal, Dial usw.) bringt man 1 Tr. der heißen 1%igen wäßrigen Lösung (von Veronal der 3%igen Lösung) auf einen Objektträger und beobachtet unter dem Mikroskop die sofort ausfallenden Kristalle. Natriumsalze trägt man in 3—5%iger Lösung auf, bedeckt mit einem Deckglas und setzt am Rande 1 Tr. verdünnte Schwefelsäure auf. 12 Mikrophotographien zeigen die Reaktionsbilder von *Luminal, Luminalnatrium, Veronal, Medinal, Dial, Recton, Noctal, Nentotal-Natrium, Barbamil, Ethaminal-Natrium, Hexenal, Phanodorm.* A. v. Wilpert

Für die Bestimmung von Cyclobarbital (Phanodorm, I) und Cyclobarbital-Calcium (II) empfiehlt W. Horsch[3] folgende Titrationsverfahren: a) Man löst 0,3 g (genau gewogen) I unter Erwärmen in 5 ml Weingeist, setzt 5 ml 12%ige Natriumcarbonatlösung (DAB 6) und 40 ml Wasser zu und titriert mit 0,1 n Silbernitratlösung bis zur einige Zeit bestehenbleibenden Trübung. 1 ml 0,1 n $AgNO_3$-

[1] J. Pharmacy Pharmacol. 8, 504—509 (1956). Food and Drug Directorate, Ottawa (Canada).

[2] Ž. anal. Chim. **11**, 479 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Gesundh.-Minist. d. Ukrain. SSR, Zentr. forschungs-wiss. Apotheken-Lab.

[3] Pharmazie **11**, 458—460 (1956). Univ. Leipzig.

Lösung entspricht 0,02361 g $C_{12}H_{16}O_3N_2$. Es werden 99,4—99,8 % der Theorie erfaßt. b) Man löst etwa 0,3 g II unter Erwärmen auf 50—60° C in 6 ml Natriumcarbonatlösung und 20 ml Wasser, filtriert warm durch ein angefeuchtetes, glattes Filter von 8 cm⌀, wäscht 2mal mit je 10 ml 50%igem Weingeist nach und titriert wie bei a). 1 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung entspricht 0,02553 g $(C_{12}H_{15}O_3N_2)_2 \cdot$ Ca. Genauigkeit: 99,4—99,8 %. c) Man läßt 0,35 g II in einem Jodzahlkolben ½ Std mit 5 ml verdünnter Salzsäure (DAB 6) stehen, schüttelt mit 25 ml Chloroform bis zum Verschwinden der festen Bestandteile, setzt 50 ml 0,1 n Kaliumbromatlösung und 5 ml 30%ige Kaliumbromidlösung zu, schwenkt den sofort verschlossenen Kolben gut um und läßt ½ Std im Dunkeln stehen. Dann fügt man 10 ml Kaliumjodidlösung zu und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung, wobei man gegen Ende der Titration Stärkelösung als Indicator zusetzt. Das in einem Blindversuch mit 25 ml 0,1 n $KBrO_3$-Lösung verbrauchte 0,1 n $KBrO_3$ wird abgezogen. 1 ml 0,1 n $KBrO_3$-Lösung entspricht 12,765 mg II. Es werden 99,4 bis 100,6 % der Theorie erhalten. d) Bestimmung von I oder II in Tabletten: Man erwärmt die etwa 0,4 g I oder II entsprechende, zerriebene Tablettenmasse mit 8 ml Natriumcarbonatlösung und 25 ml Wasser unter Umschwenken auf 50—60° C und verfährt wie unter b). Alle Reagentien entsprechen den Bestimmungen des Deutschen Arzneibuches, 6. Auflage. K. Söllner

Zur Gehaltsbestimmung des als Desinfiziens verwendeten „rohen Kresols" schlagen T. Boehm und W. Horsch[1] eine Vereinfachung der bestehenden Pharmakopöevorschriften vor. Die auf der Raschigschen Bestimmung des m-Kresolgehalts beruhenden Vorschriften werden durch Anwendung von nur 1 g an Stelle von 10 g Einwaage vereinfacht. Als zulässiger Schmelzpunkt für das abgeschiedene Trinitro-m-Kresol wird statt 105° C (DAB 6) 103° C vorgeschlagen. Vergleichende Analysen nach der neuen Methode und nach der DAB-Vorschrift ausgeführt, zeigen gute Übereinstimmung. — *Arbeitsvorschrift.* In einem 100 ml-Erlenmyer-Kolben versetzt man etwa 1 g rohes Kresol (genau eingewogen) mit 3 ml konz. Schwefelsäure und erhitzt 1 Std auf dem Wasserbade. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur fügt man 9 ml konzentrierte Salpetersäure zu, mischt durch Umschwenken und bringt den Kolben sofort unter einen Abzug bzw. unter einen mit Vakuum verbundenen Absaugtrichter. Falls binnen 3 min keine Reaktion einsetzt, wird vorsichtig bis zur beginnenden Bläschenbildung an der Oberfläche erwärmt. Nach beendeter Gasentwicklung läßt man 15 min stehen, gibt anschließend 8 ml Wasser zu und läßt weitere 2 Std stehen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden auf einem bei 100°C getrockneten und gewogenen Glasfiltertiegel G 3 abgesaugt. Man wäscht Kolben und Niederschlag mit 10 ml Wasser in kleinen Anteilen aus, saugt ab, trocknet zunächst 30 min bei 60°C und anschließend 90 min bei 100°C. Nach dem Erkalten wird gewogen; Auswaage $\times 57{,}5 =$ % Trinitro-m-kresol. Bei Verwendung dieses empirischen Faktors 57,5 entspricht dem Mindestgehalt von 50% eine Auswaage von 0,87 g. Der Schmelzpunkt von Trinitro-m-kresol darf nicht unter 103°C liegen. Im Falle der m-Kresolbestimmung in dem aus Kresolseifenlösungen nach der Vorschrift des Arzneibuches abgeschiedenen Rohkresol beträgt die Mindestausbeute 0,74 g je 1 g Einwaage. K. Gassner

Zur Bestimmung des Calciumsalzes der N-Benzoyl-p-aminosalicylsäure (BPAS) geben J. Vacek und M. Laštovková[2] ein colorimetrisches Verfahren an, das auf der Farbreaktion mit Eisen(III)-salz beruht. p-Aminosalicylsäure (PAS) sowie m-Ami-

[1] Pharmazie **11**, 373—376 (1956). Univ. Leipzig.

[2] Českoslov. Farmac. **5**, 75—77 (1956) [Tschechisch]. (Mit dtsch. u. engl. Zusfass.) Staatsanst. f. Arzneimittelkontrolle, Prag (ČSR).

nophenol (MAP) stören die Bestimmung. Man kann aber die beiden Stoffe papierchromatographisch von BPAS trennen und halbquantitativ nebeneinander bestimmen. — *Colorimetrische Bestimmung.* 0,17 g der fein gepulverten Tabletten „Benzacyl Wander" (BPAS) werden 30 min mit 100 ml 65%igem Äthanol geschüttelt und dann mit Wasser auf 500 ml aufgefüllt. 4 ml des Filtrates versetzt man mit 15 ml Wasser und 2 ml Eisen(III)-nitratlösung (1 g in 100 ml 1%iger Salpetersäure), füllt mit Wasser auf 25 ml auf und mißt die Farbintensität in 2 cm-Küvetten unter Verwendung des Filters S 53 im Pulfrich-Photometer. Der maximale Fehler bei dieser Bestimmung beträgt $\pm$ 2%. Die Eichkurve wird mit reiner Substanz gewonnen. — *Papierchromatographie.* Es wird aufsteigend auf Whatman-Papier Nr. 1 mit dem Lösungsmittelgemisch Pyridin-Butanol-gesättigte NaCl-Lösung-25%ige Ammoniaklösung (6 : 6 : 5 : 3) gearbeitet. Zum Sichtbarmachen von BPAS dient Eisen(III)-nitratlösung (s. o.) und von PAS oder MAP p-Dimethylaminobenzaldehyd. Durch halbquantitative Auswertung[1] können 0,5—5 μg PAS und MAP beim Aufbringen von 200—250 μg BPAS bestimmt werden.

Z. Stejskal

Die Bestimmung der einzelnen Komponenten in Gemischen von Acetylsalicylsäure, Acetophenetidin und Coffein wird von R. E. Pankratz und F. J. Bandelin[2] colorimetrisch durchgeführt. Coffein wird als Phosphomolybdat in acetonischer Lösung[3], Phenacetin nach voraufgegangener Hydrolyse durch Diazotieren und Kuppeln des diazotierten p-Phenetidins mit β-Naphthol[4] und Acetylsalicylsäure nach Extraktionstrennung und alkalischer Hydrolyse als Eisensalicylat[5] bestimmt. Die Extinktionen der entstehenden Farbverbindungen werden bei 440, 470 bzw. 525 mμ gemessen. Die Hydrolyse von Acetylsalicylsäure und Acetophenetidin kann gleichzeitig durchgeführt werden. Da unter den gegebenen Hydrolysebedingungen jedoch Coffein wie auch Phenacetin Reaktionsprodukte liefern, die mit Eisen(III)-nitrat Farbverbindungen geben, muß die Acetylsalicylsäure zu ihrer Bestimmung abgetrennt werden. Wegen Einzelheiten in der Durchführung der Bestimmungen kann auf ausführliche Beschreibungen in der Originalarbeit verwiesen werden.

K. Machner

Naphthochinonderivate. Y. Asahi[6] hat die Möglichkeiten der *polarographischen Bestimmung* untersucht. *2-Methyl-1,4-naphthochionon-3-sulfosaures Natrium* (I), *2-Methyl-1,4-naphthochinon* (II), *Phthiocol* (III), *2-Methyl-2,3-epoxy-1,4-naphthochinon* (IV), *2-Methyl-1,4-naphthochinon-hydrogensulfit* (V), und *Tetralinchinon* (VI) weisen in Pufferlösung Reduktionsstufen bei Halbstufenpotentialen auf, die in der Reihenfolge I—V oder VI abnehmen ($E_{1/2}$ wird positiver), wobei die Abnahme der Änderung der Resonanzenergie (bei Reduktion zum Hydrochinon) und Struktureffekten proportional ist. Die Halbstufenpotentiale sind p_H-abhängig. IV und V unterliegen einer 2-Elektronenreduktion. Die Naphthochinone I—V können in 10^{-3} m Lösung in Pufferlösung von p_H 6,8 quantitativ bestimmt werden.

---

[1] Vacek, J., u. M. Laštovková: Českoslov. Farmac. **3**, 128 (1954).

[2] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **45**, 364—366 (1956). Flint, Eaton and Comp., Decatur, Ill. (USA).

[3] Daoust, R. A.: J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **42**, 744 (1953).

[4] Bandelin, F. J., and R. E. Pankratz: Analyt. Chemistry **28**, 218 (1956); vgl. diese Z. **153**, 231 (1956).

[5] Pankratz, R. E., and F. J. Bandelin: J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **41**, 267 (1952); vgl. diese Z. **139**, 385 (1953).

[6] J. pharmac. Soc. Japan **76**, 365—369 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus. fass. ref.) Pharmaceutical Industries Ltd., Takeda (Japan).

Die Polarographie läßt sich nach einer weiteren Mitteilung von Y. Asahi[1] auch zur Untersuchung der *Stabilität der Natriumhydrogensulfitverbindung von 2-Methyl-1,4-naphthochinon* gegenüber Hitze und Lichteinwirkung heranziehen. Bei 8 Std Sonnenlichteinwirkung werden nur 0,5% zersetzt. Bei Wärmeeinwirkung hängt das Zersetzungsprodukt vom p_H-Wert ab (alkalisch → Sulfonat, stark sauer → Naphthochinon), die Zersetzungsgeschwindigkeit von der Temperatur und von der Anwesenheit von Hydroxylionen bzw. Sauerstoff oder Cu(II) als Katalysator.

Ebenso hat Y. Asahi[2] die *Zersetzung von 2-Methyl-1,4-naphthochinon* in alkoholischer Lösung oder in Kristallform durch Bestrahlen mit Licht der Wellenlänge 300—450 mμ durch ein Braunglasfilter polarographisch verfolgt. Unter Sauerstoffabschluß entsteht das Naphthohydrochinon neben etwas Wasserstoffperoxyd, bei Gegenwart von Sauerstoff hingegen 2-Methyl-2,3-epoxy-1,4-naphthochinon, aus dem durch photochemische Isomerisierung auch Phthiocol gebildet wird neben Polymerisationsprodukten.

W. J. Canady und J. H. Roe[3] ziehen *zur Bestimmung von Menadion (2-Methyl-1,4-naphtaochinon)* sowie *zum Nachweis von Chinonen* die von A. Novelli[4] beschriebene Farbreaktion heran, bei der Chinone mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in alkalischer Lösung zu einem Addukt umgesetzt werden, das mit Butanol extrahierbar ist und eine grüne Lösung ergibt. Die Verff. finden nun, daß bei Verwendung von Äthanol statt Butanol eine intensive Blaufärbung entsteht, die man nicht nur zum Nachweis, sondern auch zur quantitativen Bestimmung heranziehen kann. In vielen Fällen, z. B. bei Bestimmung von Menadion in Urin, ist eine vorherige Extraktion von Menadion bzw. Chromatographie über Aluminiumoxyd (zur Abtrennung störender Verunreinigungen) nötig. — *Bestimmung von Menadion in Urin.* 5 ml Urin, der 1—10 μg Menadion enthalten soll, wird mit Wasser auf 50 ml verdünnt und mit 100 ml Äther extrahiert. Nach mehrmaligem Waschen des Extrakts mit Wasser wird der Äther verdampft und der Rückstand in 10 ml Äthanol aufgenommen. Dann setzt man 5 g Aluminiumoxyd (Fishers Adsorptions-Aluminiumoxyd, 80—200 mesh) zu, schüttelt, zentrifugiert und pipettiert 1 ml der Lösung heraus. Zu dieser setzt man 0,1 ml konz. Salzsäure und 2 ml Reagenslösung (gesättigte Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in abs. Äthanol), entwickelt 2 Std bei 37° C, fügt 1 ml konz. Ammoniak zu, verdünnt mit abs. Äthanol auf 10 ml und bestimmt die Absorption bei 635 mμ. Eine Blindprobe der Reagentien wird gleichzeitig durchgeführt. Die Eichkurve wird mit einer Standardlösung von 0,2 μ-Molen Menadion/ml unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. — *Bestimmung von Chinonen.* Eine alkoholische Lösung der zu untersuchenden Chinone wird mit 0,2 ml Dinitrophenylhydrazinreagens (gesättigte, filtrierte Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 6 n Salzsäure) versetzt und 2 Tage bei 20° C stehen gelassen. Dann fügt man 1 ml konz. Ammoniak zu und extrahiert die Farbkomponente mit Ligroin. Nach Eindampfen der Lösung nimmt man den Rückstand mit Aceton-Ligroin auf und chromatographiert ihn an einer Aluminiumoxydsäule. Das blaugefärbte Eluat wird colorimetriert (Gesamtgehalt an Chinonen). Zur Charakterisierung der einzelnen Chinone chromatographiert man die colorimetrierte Lösung auf Whatman Nr. 2-Papier mit Aceton-Ammoniak als mobiler Phase. Im Original sind die R_f-Werte einer Anzahl von Naphthochinonen und von p-Toluchinon angegeben.

G. Kainz

[1] J. pharmac. Soc. Japan **76**, 370—372 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.)

[2] J. pharmac. Soc. Japan **76**, 373—378 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.)

[3] J. biol. Chemistry **220**, 563—570 (1956). George Washington Univ., Washington D. C. (USA).

[4] Science **93**, 358 (1941).

Nach M. Šmíd, B. Kakáč und Z. Pádr[1] *lassen sich 2-Methyl-1,4-napthochinon (MNC) und andere Chinone spektrophometrisch* auf Grund ihrer reduzierenden Wirkung gegenüber Tetrazoliumsalzen [2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid (TTC) oder 3,3'-Dianisol-bis-4,4'-(3,5-diphenyl)-tetrazoliumchlorid (BT)] in alkalischer Lösung bestimmen. Die reduzierende Wirkung ist wahrscheinlich auf Hydrochinon, das in der alkalischen Lösung als Spaltprodukt des Chinons entsteht, zurückzuführen. Aus den Tetrazoliumsalzen bilden sich Formazane, deren Farbintensität gemessen wird. — *Aufstellung der Eichkurven.* Man bringt 10—100 μg MNC in ein Reagensglas, ergänzt mit 96 Vol-%igem Äthanol auf 10 ml, fügt 1 ml einer 0,5%igen TTC- oder BT-Lösung und 1 ml einer 1%igen Tetramethylammoniumhydroxydlösung in Alkohol hinzu. Dann schüttelt man gründlich und mißt nach 35 min langem Stehen bei 490 mμ (TTC) bzw. 530 mμ (BT) gegen eine Vergleichslösung von 10 ml Äthanol + 1 ml 0,5%iger Tetramethylammoniumhydroxydlösung. Die Eichkurven sind bei Verwendung von TTC für 0—100 μg MNC, bei Verwendung von BT für 0—80 μg MNC in 12 ml Lösung Gerade. — *Bestimmung von Vitamin K (Tetranatriumsalz von MNC-phosphat).* Man versetzt 1 ml Injektionsflüssigkeit mit etwa 10 mg Vitamin K in einem 100 ml-Schütteltrichter mit 7,5 ml bidestilliertem Wasser und 1,5 ml Bromwasser und läßt nach kurzem Schütteln 20 min lang stehen. Dann schüttelt man nacheinander mit 15, 15 und 10 ml peroxydfreiem Äther, wodurch alles MNC und Brom in die ätherische Schicht übergehen. Die wäßrige Schicht läßt man in einen Eindampfkolben mit Schliff fließen, die ätherische Schicht in einen zweiten. Die wäßrige Phase wird im gleichen Schütteltrichter nochmals mit 15 und dann mit 10 ml Äther ausgeschüttelt. Nur den 15 ml-Extrakt vereint man mit den vorangehenden Ätherextrakten. Die gesamten Auszüge schüttelt man im Trichter mit 10 ml bidestilliertem Wasser, das man der wäßrigen Phase zusetzt, die nunmehr im Vakuum auf dem Wasserbad von Ätherresten befreit und quantitativ in einen 100 ml-Meßkolben gebracht wird. In dieser Lösung bestimmt man das Phosphat colorimetrisch als Molybdänblau. Man pipettiert 1 ml der Stammlösung in einen 25 ml-Meßkolben, gibt 9 ml destilliertes Wasser, 5 ml 1 n Salzsäure, 2 ml 5%ige Ammoniummolybdatlösung, 1 ml Reduktionsreagens (1 g Metol + 150 g Kaliummetabisulfit + 5 g Natriumsulfit in 500 ml) und füllt mit Wasser zur Marke auf. Die Extinktion mißt man 20 min nach Zugabe des Reduktionsreagenses und liest aus einer Eichkurve (mit einer Lösung von 87,7 mg KH_2PO_4 in 1000 ml Wasser aufgestellt) die Phosphorwerte ab. Die Genauigkeit beträgt $\pm$ 2%, der Umrechnungsfaktor von Phosphor auf Vitamin K ist 6,811. — Die ätherische Gesamtlösung dampft man im Vakuum auf dem Wasserbad bei 40° C zur Trockne ein. Den Rückstand (MNC) löst man in 10 ml 96 Vol-%igem Äthanol und überträgt in einen 25 ml-Meßkolben. Man ergänzt zur Marke und pipettiert je nach vermutlicher MNC-Menge einen entsprechenden aliquoten Anteil in ein Reagensglas und verfährt wie oben angegeben. Der Umrechnungsfaktor auf Vitamin K beträgt 2,452. H. Freytag

Polarographische Bestimmung von Phenolphthalein in pharmazeutischen Zubereitungen. J. Blažek und Z. Stejskal[2] verwenden das Verfahren von I. M. Kolthoff und D. J. Lehmicke[3]. Das Phenolphthalein wird mit 96%igem Äthanol extrahiert, wobei streng darauf zu achten ist, daß in allen Analysen genau die gleiche Menge Äthanol angewendet wird. Die Bestimmung wird in saurem

[1] Československ. Farmac. **5**, 212—215 (1956) [Tschechisch]. (Mit engl. u. dtsch. Zus.fass.) Forsch.-Inst. Pharm., Biochem., Prag.

[2] Československ. Farmac. **5**, 344—345 (1956) [Tschechisch]. (Mit engl. u. dtsch. Zus.fass.) Staatsanst. f. Arzneimittelkontrolle, Prag [ČSR].

[3] J. Amer. chem. Soc. **70**, 1879 (1948).

Milieu (3,8 n Salzsäure) durchgeführt. Im Bereiche von 0—30 mg-% Phenolphthalein ist die Eichkurve eine Gerade. — Aloin, Extr. Strychni und Belladonae beeinflussen die Bestimmung nicht. Auch Lafinol-Emulsion (Phenolphthalein-Paraffinemulsion) kann erfolgreich analysiert werden. Die Anwesenheit von Schokolade stört die Bestimmung. — *Ausführung.* Man extrahiert das Phenolphthalein aus den Präparaten mit 96%igem Äthanol und versetzt einen aliquoten Teil der Lösung in einem 100 ml-Meßkolben mit 55 ml 25%iger Salzsäure, 1 ml 1%iger wäßriger Lösung von basischem Fuchsin und so viel Äthanol, daß seine Endkonzentration 25% beträgt. Man füllt mit Wasser auf 100 ml auf und polarographiert nach Beseitigung von Sauerstoff.

G. Dušinský und Z. Gruntová[1] empfehlen, die Extraktion mit Äthanol durch eine solche mit Eisessig zu ersetzen. Auf diese Weise werden gewisse Nachteile der Weingeistextraktion beseitigt. — *Ausführung.* Das etwa 50 mg Phenolphthalein enthaltende Muster wird nacheinander mit 10, 10 und 5 ml warmem Eisessig extrahiert. Von der filtrierten Lösung wird eine Menge pipettiert, die dem Gehalt von 1—5 mg Phenolphthalein entspricht. Man verdünnt mit Eisessig auf 2,5 ml, setzt 3 ml 5 m Natriumacetatlösung zu und füllt mit Wasser auf 20 ml auf. Der Sauerstoff wird durch Zufuhr von Stickstoff beseitigt und die Lösung von — 0,4 V an (gegen die gesättigte Kalomelelektrode gemessen) polarographiert (das Halbwellenpotential beträgt — 0,69 V). Zur Bestimmung in *Paraffinemulsionen* und *Schokoladetabletten* arbeitet man ebenso, schüttelt aber nach Zugabe der Acetatlösung mit 20 ml Petroläther kräftig durch und verwendet die wäßrige Phase zur Polarographie. Z. Stejskal

Beiträge zur Analytik einiger therapeutisch verwendeter Phenothiazinderivate werden von H. Thieme[2] geliefert. Die Untersuchungen erstrecken sich auf die nachstehend genannten Verbindungen: I. *N-(2'-Diäthylamino-äthyl)-phenothiazin* (Diäthazin), II. *N-(2'-Dimethylamino-2'-methyläthyl)-phenothiazin* (Promethazin), III. *N-(2'-Trimethylammonium-2'-methyläthyl)-phenothiazinhydroxyd* (Thiazinamium), IV. *N-(2'-Diäthylamino-2'-methyläthyl)-phenothiazin* (Ethopropazin), V. *N-(3'-Dimethylamino-propyl)-3-chlor-phenothiazin* (Chlorpromazin), VI. *N-(1'-Methyl-piperidyl-3'-methyl)-phenothiazin* (Pacatal). Da die Schmelzpunkte sowie die eutektischen Temperaturen der genannten Verbindungen mit Benzanilid, Salophen und Dicyandiamid zum Teil dicht beieinander liegen, wird die Überführung in die Pikrate zum Nachweis dieser Verbindungen empfohlen. Die Pikrate lassen sich leicht darstellen, besitzen gutes Kristallisationsvermögen und zeigen scharfe Schmelzpunkte. Die Fällung kann aus wäßriger oder 0,2 n Salzsäure enthaltender Lösung mit einer wäßrigen, gesättigten Pikrinsäurelösung erfolgen. Aus Äthanol oder Aceton und Wasser umkristallisiert, zeigen die Pikrate folgende Mikroschmelzpunkte: I. 142° C, gelb-orangerote Prismen (Bräuniger und Hofmann[3] geben einen Fp. von 117—118° C an). II. 162° C, gelbe Balken. III. 161—162° C, gelb-orangerote Balken. IV. 145—146° C, gelbe Balken. V. 177° C, orangerote Blättchen. VI. 169° C, orangerote Prismen. In analytischer Hinsicht verhalten sich die Phenothiazinderivate wie Alkaloide. Sie werden (mit Ausnahme von III.) im Trennungsgang nach Stas-Otto zusammen mit den stark basischen Alkaloiden aus alkalischer Lösung ausgeschüttelt; die Basen verbleiben nach dem Verdampfen des organischen Lösungsmittels meist als ölige, nichtkristallisierende Rückstände. Mit den üblichen chemischen Reagentien ist eine Unterscheidung der einzelnen

[1] Českoslov. Farmac. **5**, 340—343 (1956) [Slowakisch]. (Mit engl. u. dtsch. Zus.fass.). Staatsanst. Arzneim.-kont., Bratislava (ČSR).

[2] Pharmazie **11**, 332—335 (1956). Univ. Leipzig.

[3] Pharmazie **10**, 644 (1955); vgl. diese Z. **153**, 235 (1956).

Verbindungen nicht möglich; sie reagieren alle gleichartig. Zur papierchromatographischen Trennung werden die Salze der Phenothiazine (jeweils 2 μl einer 1%igen Lösung) auf mit Citronensäure-Phosphatpuffer nach McIlvaine (p_H 4) imprägniertem Filterpapier (WF-1) aufgetragen. Man entwickelt aufsteigend quer zur Faserrichtung des Papiers unter Verwendung von wassergesättigtem Äther als beweglicher Phase (Klimatisierungsdauer 12—18 Std, Temperatur 20° ± 2° C). Zum Nachweis der einzelnen Verbindungen werden die Chromatogramme mit einer Lösung von Dragendorffs Reagens in Methanol und Äther behandelt[1]. Auch mit 0,5%iger Kaliumjodatlösung nach vorherigem Besprühen der Papiere mit 3,5%iger Salzsäure können die Substanzflecke nachgewiesen werden. Die Phenothiazine geben rote bis rotviolette Flecke auf weißem Untergrund. Die R_f-Werte sind: I. 0,72, II. 0,40, III. 0, IV. 0,85, V. 0,50, VI. 0—0,22. K. Machner

H. Thieme[2] teilt weiter mit, daß sich Phenothiazinderivate, wie *N-(2'-Diäthylaminoäthyl)-phenothiazinhydrochlorid* (Casantin, Latibon, Thiantan) und *N-(3'-Dimethylaminopropyl)-3-chlor-phenothiazinhydrochlorid* (Megaphen, Propaphenin) am besten durch Fällungstitration mit Silicowolframsäure (Adsorptionsindicator: Kongorot) bestimmen lassen. Die von H. Bräuniger und R. Hofmann[3] vorgeschlagenen Verfahren werden als weniger geeignet angesehen. — *Ausführung.* Die wäßrige Lösung des Phenothiazinderivats, die etwa 5—30 mg Wirkstoff enthalten und ein Volumen von 30—50 ml haben soll, wird mit 0,05 n Silicowolframsäurelösung bis zum Farbumschlag nach Graublau titriert. Der Titer der Maßlösung (etwa 38 g Silicowolframsäure auf 1000 ml) wird gegen eine Einwaage von umkristallisiertem Thiantan gestellt. G. Kainz

Über die papierchromatographische Trennung und colorimetrische Bestimmung von Santonin in Drogen berichten M. R. Tulus und A. Ulubelen[4]. Zur colorimetrischen Bestimmung eignet sich die von P. N. Schürhoff[5] beschriebene Farbreaktion mit Natriummethylatlösung. Da im Drogenextrakt befindliche Fremdstoffe die Farbe vertiefen, wird Santonin vorher mit Hilfe der Papierchromatographie von diesen Verunreinigungen abgetrennt. — *Ausführung.* Das Santonin wird aus der Droge (10 g) nach einer Methode von N. A. Qazilbash[6] extrahiert. 50 ml (5 g Droge) des abfiltrierten benzolischen Extraktes werden eingedampft, der Rückstand wird in Chloroform gelöst und in einem 5 ml-Meßkolben mit Chloroform zur Marke aufgefüllt. 2 ml dieser Lösung werden auf 4,5 × 24 cm große Filterpapierstreifen (Whatman Nr. 1) aufgebracht und in einer mit konz. Ammoniak gesättigten Atmosphäre unter Verwendung von Petroläther-Benzol-Chloroform-Methanol (5:4:1:2) als beweglicher Phase bei 20—30° C etwa 1,5 Std in üblicher Weise absteigend entwickelt (R_f = 0,96), danach getrocknet. Die harzigen Bestandteile des Drogenextraktes bleiben am Startpunkt. Durch Besprühen der Kontrollstreifen mit 30%iger Na-Methylatlösung (12,77 g metallisches Natrium werden in 87,23 g Methanol unter Erhitzen am Rückflußkühler gelöst) wird die Lage der

---

[1] Trabert, H.: Pharmaz. Zentralhalle Deutschland, **93**, 465 (1954); vgl. diese Z. **147**, 456 (1955).

[2] Pharmazie **11**, 460—462 (1956).

[3] Pharmazie **10**, 644 (1955); vgl. diese Z. **153**, 235 (1956).

[4] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **289**, 293—298 (1956). Pharmaz. Schule Univ. Istanbul (Türkei).

[5] Vgl. in A. Tschirsch, Hdbch. d. Pharmakognosie, 1. Bd., S. 731. Tauchnitz, Leipzig, 2. Aufl. 1932. — Steinegger, E., u. O. Hahn: Pharmac. Acta Helvetiae **28**, 206 (1953); vgl. diese Z. **145**, 447 (1955).

[6] J. Pharmacy Pharmacol. **3**, 105 (1951); vgl. diese Z. **134**, 456 (1951/52).

Santoninflecken (rot) eindeutig festgelegt. Zur quantitativen Bestimmung werden aus dem Hauptchromatogramm die entsprechenden Flecken herausgeschnitten und in einem Reagensglas insgesamt 10mal mit je 3 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten Auszüge werden eingedampft. Man löst den Eindampfrückstand in 0,2 ml Methanol, gibt 1,3 ml 30%ige Na-Methylatlösung zu und mißt die Extinktion der erhaltenen Farblösung nach 20 min bei 470 mμ. Vergleichslösung ist 30%ige Na-Methylatlösung. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. Im Konzentrationsbereich von 50—500 μg Santonin folgt die Kurve dem Lambert-Beerschen Gesetz. Nach den mitgeteilten Analysenzahlen beträgt die Ausbeute im Mittel 100,1%, die einzelnen Ergebnisse streuen um $\pm$ 1,8%. K. Machner

Über die papierchromatographische Trennung der Glykoside aus Extrakten der Blätter von Digitalis purpurea berichtet K. B. Jensen[1] im Anschluß an frühere Arbeiten[2]. Die Extraktion des gepulverten Untersuchungsmaterials erfolgt mittels Chloroform-Äthanol; die hierbei anfallenden Auszüge werden zur Trockne eingedampft und der Rückstand für die Chromatographierung in Isopropanol aufgenommen. Diese wird auf formamidimprägniertem Papier eindimensional mit Chloroform-Aceton oder mit Chloroform oder mit Chloroform-Benzol (4 : 6) vorgenommen, wobei jedes Lösungsmittel-(gemisch) mit der zur Sättigung notwendigen Menge Formamid versetzt wird. Bei der Verwendung dieser Fließmittel bleiben störende braune Farbstoffe am Startpunkt zurück, während bei 18—24stündiger Entwicklung eine gute Trennung der Komponenten erreicht wird. Die Sichtbarmachung der Glykoside erfolgt durch Besprühen der Chromatogramme mit Trichloressigsäure (TCE)-Lösung (I) oder mit TCE-Chloramin-Reagens(II). Mit I zeigen die meisten Glykoside im weißen Licht grüne Färbung, im UV-Licht blaue Fluorescenz. II bewirkt bei UV-Bestrahlung teils blaue, teils gelbe Fluorescenz der herzwirksamen Stoffe. Bei Einhaltung des beschriebenen Verfahrens gelang es Verf., 14 bisher unbekannte Glykoside in Digitalis purpurea nachzuweisen.

K. B. Jensen[3] empfiehlt folgende *Technik der Drogenextraktion*[4]. Nach der Ermittelung des Feuchtigkeitsgehaltes (100° C) der grob gepulverten Digitalisblätter tränkt man eine 10 g Trockenmaterial entsprechende Menge dieser mit 5 ml 70 v/v%igem Äthanol, bringt nach 15 min langem Stehen das feuchte Material in eine Extraktionsröhre von 3 cm Durchmesser und extrahiert es innerhalb von 48 Std mit 70%igem Äthanol, bis man 200,0 g Durchlauf erhalten hat. 40 g dieses Auszuges schüttelt man 5mal mit je 20 ml Leichtpetroleum aus, dann extrahiert man die vereinigten Petroleumauszüge 2mal mit 12—13 ml 48%igem Äthanol. Nun gibt man alle alkoholischen Lösungen zusammen, ergänzt sie mit 40 ml Wasser auf etwa 100 ml und schüttelt diese Verdünnung mit 60 ml Chloroform, dann 3mal mit einem Gemisch von je 60 ml $CHCl_3$ und 15 ml 96%igem Äthanol aus. Die vereinigten Ausschüttelungen trocknet man mit 15 g wasserfreiem Natriumsulfat, filtriert und wäscht das Trockenmittel mit 20 ml der Chloroform-Äthanolmischung nach. Schließlich läßt man das vereinigte Filtrat in einer Porzellanschale bei Raumtemperatur eintrocknen und löst den Trockenrückstand in 10 ml Isopropanol. Diese Lösung kann zur papierchromatographischen Auftrennung der Digitalisglucoside nach bekannten Verfahren verwendet werden. Sie ist nahezu stabil und zeigt nach 1jähriger Aufbewahrung nur geringe Unterschiede gegenüber der frischen Lösung.

[1] Acta pharmacol. toxicol. (Kopenhagen) **12**, 11—19 (1956). Univ. Oslo (Norw.).
[2] Vgl. u. a. diese Z. **145**, 369 (1955); **147**, 453 (1955).
[3] Acta pharmacol. toxicol. (Kopenhagen) **12**, 27—46 (1956).
[4] Vgl. dazu auch K. B. Jensen, Acta pharmacol. toxicol. **12**, 136 (1956); vgl. diese Z. **155**, 314 (1957).

Eine Methode zur chemischen Wertbestimmung von Digitoxin (I)-Gitoxin(II)-Gemischen und von Digitalisdrogen ist von H. KNÖCHEL[1] ausgearbeitet worden. Sie beruht auf der Erfahrung, daß bei dem Verfahren von E. SOOS[2] zur Ermittelung beider Glykoside für gleiche Mengen I und II die gleichen Extinktionswerte gemessen werden, während die Methode von F. O. HOWLAND, A. T. WARREN und L. W. GREEN[3] erhebliche Unterschiede in den Extinktionen von I und II ergibt. Man kann durch kombinierte Anwendung beider Verfahren unter Zugrundelegung der Howlandschen Standardkurven für I und II beide Glykoside nebeneinander sowohl in pharmazeutischen Präparaten als auch in Drogen ermitteln. Der Fehler beträgt im Normalfalle $\pm$ 10%, in besonders günstigen Fällen $\pm$ 5%. Das Original enthält ausführliche experimentelle Angaben und Anweisungen für die graphische und rechnerische Auswertung der Analysenbefunde. In mehreren Tabellen mit Analysenbefunden ist die Brauchbarkeit des Verfahrens belegt. K. SÖLLNER

Zur Bestimmung von Theophyllin, Theobromin, Chinin, Analergin (Antistin) und Divascol (Priscol) bedienen sich B. BUDĚŠÍNSKÝ und E. VANÍČKOVÁ[4] einer indirekten komplexometrischen Titrationsmethode. Die genannten Stoffe werden mit Kaliumwismutjodid gefällt (p_H 1,5 bis 1,2) und das überschüssige Wismut wird komplexometrisch bestimmt. — *Ausführung.* Eine geeignete Einwaage der zu analysierenden Substanzen *(Theobromin, Chinin, Analergin* oder *Divascol)* wird in 10 ml Wasser und 1 ml konz. Salzsäure gelöst. Nach Zugabe von 5 ml 0,25 m Kaliumwismutjodidlösung wird das Gemisch gut durchgerührt (gutes Durchmischen ist sehr wichtig), auf 25 ml aufgefüllt und nach wiederholtem Durchmischen filtriert, wobei die ersten 5 ml des Filtrats beseitigt werden. Aus dem klaren Filtrate werden 10 ml pipettiert. Dann setzt man 1 ml 0,1 n Natriumthiosulfatlösung und 5 ml Acetatpufferlösung (p_H 4,5) zu und titriert mit 0,05 m Äthylendiamintetraacetat-(ÄDTA)-lösung bis zum Verschwinden der gelben Farbe. — Bei Bestimmung von *Theophyllin* löst man etwa 70 mg in 5 ml Wasser und 1 ml konz. Salzsäure, gibt genau 5 ml 0,25 m ÄDTA-Lösung zu und füllt dann mit gesättigter Natriumsulfatlösung auf 25 ml auf. Gleichzeitig wird in jedem Falle ein Blindversuch durchgeführt. 1 ml 0,05 m ÄDTA-Lösung entspricht 9,01 mg Theophyllin, 7,21 mg Theobromin, 15,88 mg Chininiumchlorid-dihydrat, 24,1 mg Analerginsulfat und 14,77 mg Divascol. Barbiturate, Salicylate, Phenacetin und Ascorbinsäure stören nicht. Theobromin kann auch in Anwesenheit von mittelstarken und starken Basen bestimmt werden, deren Salze mit Kaliumwismutjodid reagieren, indem man diese zunächst mit Kaliumquecksilberjodid beseitigt[5].

Z. STEJSKAL

Zur Bestimmung von Dihydroxypropyltheophyllin in pharmazeutischen Zubereitungen bei Abwesenheit anderer Wirkstoffe gibt K. SÖDERSTRÖM[6] zwei Verfahren an. Entweder man fällt mit Molybdophosphorsäure und photometriert nach Auflösen des Niederschlags in Aceton bei 440 mμ oder man mißt die Extinktion der wäßrigen Lösung direkt bei 273 mμ. Zur Bestimmung in Ampullen und Tabletten wird eine etwa 200 mg Wirkstoff entsprechende Menge in soviel Wasser gelöst und gegebenenfalls noch filtriert, daß die resultierende Lösung 1 mg/ml enthält. In

[1] Pharmazie **11**, 378—387 (1956). VEB Ysat BÜRGER, Wernigerode a. H.

[2] Scientia pharmac. **16**, 1, 29 (1948).

[3] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **37**, 186 (1947).

[4] Českoslov. Farmac. **5**, 77—80 (1956) [Tschechisch]. (Mit dtsch. u. engl. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. Pharmaz. und Biochem. Prag (ČSR).

[5] Siehe auch B. BUDĚŠÍNSKÝ: Chem. Listy **49**, 1524 (1955); vgl. diese Z. **152**, 299 (1956).

[6] J. Pharmac. Belgique, N. S., **11**, 258—261 (1956). Helsingfors (Finnland).

Suppositorien wird der Rückstand einer Soxhletextraktion mit Äther durch Lösen in Wasser auf die gleiche Konzentration gebracht. Man fällt 2—16 mg Dihydroxypropyltheophyllin, gelöst in 12 ml, unter Zugabe von 0,5 ml konz. Salzsäure heiß mit 2 ml 20%iger Molybdophosphorsäurelösung, filtriert durch einen Filtertiegel G 4, wäscht mit verd. Salzsäure, bis das Filtrat farblos ist, löst den Niederschlag in 25 ml Aceton und mißt die Lösung bei 440 mμ. Zur Aufstellung der Eichkurve dient eine Lösung von 100 mg Dihydroxypropyltheophyllin in 50 ml Wasser. Zur spektrophotometrischen Messung bei 273 mμ sollen etwa 10 mg/1000 ml vorliegen. Die beiden Methoden geben sehr gut übereinstimmende Werte. K. Gassner

Die Bestimmung von Pentapyrrolidindihydrotartrat führt R. Okken[1] auf Grund der Reaktion mit Ammoniumreineckat aus: $C_{15}N_2H_{32}(C_4H_5O_6)_2 + 2NH_4 \cdot R \cdot 1\,H_2O \rightarrow C_{15}N_2H_{32} \cdot R_2 + 2NH_4C_4H_5O_6 + 2H_2O$ [R = $Cr(NH_3)_2(SCN)_4$]. — *Arbeitsweise.* Man löst etwa 100 mg der Verbindung in 20 ml 1 n Schwefelsäure, erhitzt die Lösung zum Sieden und fügt langsam 30 ml einer frisch bereiteten und filtrierten 1%igen Ammoniumreineckatlösung hinzu, die vorher auf 40° C erhitzt wurde. Man läßt das Reaktionsgemisch zunächst 15 min bei Zimmertemperatur, danach 2—3 Std in einem Eiskasten stehen. Der ausgefallene Niederschlag wird durch einen Glasfiltertiegel (G 4) filtriert und mit einer 0,004%igen Lösung des Fällungsreagenses sulfatfrei gewaschen. Es wird noch zweimal mit je 1 ml Alkohol und schließlich mit 20 ml Äther nachgewaschen. Der Niederschlag wird bei 80° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Bei der Untersuchung von Tabletten wird die fein gepulverte Probe mit 25 ml Wasser versetzt und 1 Std zentrifugiert. Die überstehende Flüssigkeit wird abfiltriert, der Rückstand noch einige Male mit Wasser extrahiert. Die vereinigten Filtrate werden in einem 100 ml-Meßkolben zur Marke aufgefüllt. Ein aliquoter Teil (25 ml) der erhaltenen Lösung wird mit 5 ml 4 n Schwefelsäure versetzt. Man fällt das Pentapyrrolidindihydrotartrat mit 20 ml einer 1,5%igen Ammoniumreineckatlösung wie oben angegeben und führt die Bestimmung in der beschriebenen Weise fort. Die Ausbeute beträgt 98,9 bis 100% der angewendeten Menge. K. Machner

Zur Bestimmung des Antisepticums Wismut-7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfonat (Bi-Yellon) haben B. Kakáč und Z. Roubal[2] eine neue polarographische Methode ausgearbeitet, die die gleichzeitige Ermittlung von Wismut und der organischen Verbindung gestattet und die auf der polarographischen Reduktion der 7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfonsäure und des Wismuttartratkomplexes im McIlvaine-Puffer von p_H 5 beruht. Die Ergebnisse der polarographischen Methode stimmen mit denen der üblichen Methode der tschechoslowakischen Pharmakopoe sehr gut überein. Die durchschnittliche Abweichung wurde für Bi zu — 0,47% und für die Sulfonsäure im Bi-Yellon zu + 0,02% ermittelt. — *Ausführung.* Man löst etwa 150 mg des Präparates in 2,5 ml 40%iger Seignettesalzlösung (mit Natronlauge auf p_H 9 eingestellt) und 4,0 ml 0,1 n Natronlauge und füllt mit destilliertem Wasser auf 25 ml auf. Hiervon pipettiert man 1 ml in das Kalousek-Gefäß, in dem sich schon 5 ml Puffer (1 Teil 0,2 m Na_2HPO_4 + 1 Teil 0,1 m Citronensäurelösung), 4 ml destilliertes Wasser und 5 Tropfen 0,5%iger Gelatinelösung befinden und leitet 3 min lang ein inertes Gas durch. Die Auswertung des Polarogramms erfolgt in üblicher Weise mit Hilfe der Eichkurven für Wismut und die Sulfonsäure. Die Wismutstandardlösung stellt man durch Auflösen von Wismutoxyd in Salpetersäure (p. a.) und Verdünnen

[1] Pharmac. Weekbl. **91**, 503—505 (1956) [Holländisch]. Poviet Producten N.V., Amsterdam (Holland).

[2] Českoslov. Farmac. **5**, 271—273 (1956) [Tschechisch]. (Mit engl. u. dtsch. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. Pharm. u. Biochem. Prag.

dieser Lösung mit der alkalischen Seignettesalzlösung her. Die Sulfonsäure löst man in wenig 0,1 n Natronlauge, versetzt mit Seignettesalzlösung und verdünnt zu bestimmtem Volumen mit Wasser. H. FREYTAG

Zum Nachweis von 8-Oxychinolin im Rauch von mit 8-Oxychinolin-kaliumhydrogensulfat (Chinosol) behandeltem *Pfeifentabak* läßt E. WEGNER[1] chinosolhaltigen Tabak in der Apparatur nach R. WAHL und O. HEIL[2] abrauchen, schwemmt die festflüssige Rauchphase enthaltende Watteschicht in 500 ml Wasser auf und neutralisiert mit Dinatriumhydrogenphosphat. In 200 ml Destillat der anschließenden Wasserdampfdestillation werden nach dem Ansäuern mit konz. Salzsäure zunächst die Phenole, hierauf nach dem Alkalisieren mit konz. Natronlauge Nicotin durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther abgetrennt. Das in der wäßrigen Phase verbleibende 8-Oxychinolin wird nach erneutem Ansäuern und anschließender Zugabe von Natriumhydrogencarbonat im Überschuß mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand wird in Äthanol aufgenommen und unter Verwendung von 15%iger Essigsäure als Lösungsmittel papierchromatographisch untersucht. Beim Entwickeln durch Besprühen mit 1%iger äthanolischer Eisen(III)-chloridlösung wird 8-Oxychinolin an dem Auftreten eines blauen Flecks und der Übereinstimmung seines R_f-Wertes mit einer Vergleichslösung erkannt. K. WAGNER

Zur Bestimmung von Jod und Chlor im Vioform (Chlor-jod-oxychinolin) wird von F. L. HAHN[3] folgendes einfaches Verfahren angegeben: Man löst die Probe (800—870 mg) im Rundkolben unter Erwärmen in 80 ml Wasser und 10 ml 2 n Natronlauge, fügt reichlich Siedeperlen und 5 g Kaliumpermanganat (in wenig heißem Wasser gelöst) hinzu und kocht die Lösung etwa 20—30 min auf nicht zu großer Flamme. Dabei wird das Jodid zu Jodat oxydiert. Anschließend reduziert man das überschüssige Permanganat durch tropfenweise Zugabe von Alkohol, kühlt ab, filtriert in einen 250 ml-Meßkolben, spült nach und füllt mit Wasser zur Marke auf. Ein aliquoter Teil (200 ml) des Filtrats wird mit 1 n Essigsäure gegen Phenolphthalein neutralisiert. Nach dem Farbumschlag des Indicators gibt man noch 1 Tr. der Säure im Überschuß hinzu und bestimmt den Chloridgehalt der Lösung in üblicher Weise durch Titration mit 0,1 n $AgNO_3$-Lösung (nach MOHR). Zur Jodatbestimmung werden weitere 25 ml des Filtrats mit Schwefelsäure versetzt und nach Zugabe von Jodid mit 0,1 n Thiosulfatlösung titriert.

K. MACHNER

Zur Bestimmung von Dimenhydrinat (2-Benzhydryloxy-N-N′-dimethyl-äthylamino-8-chlortheophyllin, $C_{17}H_{22}NO \cdot C_7H_6ClN_4O_2$) *durch Titration in wasserfreiem Medium* werden von J. MEULENHOFF und J. J. M. VAN SONSBEEK[4] zwei einfache Verfahren angegeben. a) *Bestimmung des Diphenhydramingehalts.* 0,75 g Dimenhydrinat werden in 40 ml wasserfreier Essigsäure unter Erwärmen oder in 40 ml Chloroform in der Kälte gelöst und nach Hinzufügen von 3 Tr. einer 0,5%igen, wasserfreien, essigsauren α-Naphtholbenzeinlösung mit 0,1 n Perchlorsäurelösung in wasserfreier Essigsäure[5] bis zum Farbumschlag des Indicators titriert. 1 ml 0,1 n $HClO_4$-Lösung entspricht 25,54 mg Diphenhydramin bzw. 47,00 mg Dimenhydrinat. — b) *Bestimmung des 8-Chlortheophyllingehalts.* 0,75 g Dimenhydrinat

[1] Arzneimittel-Forsch. **6**, 299—300 (1956). Bds.-Anst. Tabakforsch., Forchheim.

[2] Tabakforsch., Sonderheft 1953 S. 16.

[3] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **95**, 309—312 (1956). Mexiko.

[4] Pharmac. Weekbl. **91**, 453—461 (1956) [Holländisch]. N. V. Pharmaceutische Groothandel Amsterdamsche Chininefabriek i. o. Controlelaboratorium (Holland).

[5] Herstellung siehe VAN ARKEL C. G., und KROONENBERG, J., Pharmac. Weekblad **87**, 143 (1952); vgl. diese Z. **139**, 121 (1953).

werden in 30 ml reinem Pyridin oder 40 ml Chloroform gelöst. Man gibt 4 Tr. einer 0,1%igen methanolischen Thymolblaulösung zu und titriert mit 0,1 n Natriummethylatlösung bis zum Farbumschlag des Indicators nach Hellblau. 1 ml 0,1 n Na-Methylatlösung[1] entspricht 21,46 mg 8-Chlortheophyllin bzw. 47,00 mg Dimenhydrinat. — *Zur Bestimmung von Dimenhydrinat in Tabletten* wird die feingepulverte Probe mit einer gewogenen Menge Chloroform (100 g) kräftig geschüttelt. Die Füllstoffe werden abfiltriert. Aliquote Teile des Filtrats werden nach den oben beschriebenen Verfahren titriert. Bei gefärbten Tabletten wird das Filtrat zusätzlich 5 min mit 100 mg Aktivkohle behandelt. — *Zur Bestimmung von Dimenhydrinat in Suppositorien* löst man 2—3 Zäpfchen in 40 ml Chloroform und titriert die Lösung wie oben angegeben. K. Machner

Zum Studium von Arecolin, Piperin, Ricin, Brucin und Strychnin hat V. Parák[2] die Oscillopolarographie verwendet. Arecolin, Strychnin und Brucin zeigen in alkalischem, Piperin und Ricin in saurem Medium verschiedenartige Einschnitte auf den Kurven $dV/dt = f(V)$, die zur qualitativen Unterscheidung der Stoffe dienen können. Z. Stejskal

Eine Methode zur polarographischen Bestimmung von Atropin in *Gemischen mit Morphin* und dem *Hydrochlorid der Nicotinsäure* unter Anwendung der Nitrierung gibt B. Novotný[3] an. Das Nitroderivat des Atropins gibt eine Doppelstufe, die erste davon ist der Konzentration proportional. — *Eichkurve.* Von einer Stammlösung von 0,1 g Atropinsulfat in 100 ml destilliertem Wasser pipettiert man 0,2; 0,4; 0,6 und 0,8 ml in 50 ml-Becher und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Nach dem Auskühlen gibt man in jeden dieser Becher 1 ml konz. Salpetersäure und 0,1 ml verdünnte Schwefelsäure, erwärmt bedeckt 30 min auf dem Wasserbade, läßt auskühlen und bringt die Kondensationströpfchen auf den Uhrgläsern in die Becher. Hierauf macht man mit je 10 ml 20%iger Kalilauge alkalisch, verdrängt den Sauerstoff durch Stickstoff und polarographiert von 0,0 V an. — *Bestimmung in Injektionsflüssigkeiten.* Man verdünnt 2 ml Injektionsflüssigkeit im Scheidetrichter mit etwa 30 ml Wasser, fügt 1 ml 10%ige Kalilauge und 20 ml Chloroform hinzu und trennt nach 10 min langem Schütteln das Chloroform in einen 12 ml-Meßzylinder ab. Von dieser Lösung pipettiert man je 5 ml (0,25 mg Atropinsulfat entsprechend) in 2 Becher und verjagt das Chloroform mit einem Luftstrom. In den einen Becher gibt man 0,25 ml 0,1%ige Atropinsulfatlösung als Vergleichslösung und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Anschließend verfährt man wie für die Eichkurve angegeben. Wenn die geprüfte Injektionslösung die richtige Atropinsulfatkonzentration aufweist, so zeigt die mit der Standardlösung versetzte Probe eine doppelt so hohe Stufe. H. Freytag

Die colorimetrische Bestimmung von Alkaloiden auf Papierchromatogrammen wird nach H. Trabert[4] wie folgt durchgeführt: Die auf Sch. & Sch. 2043 bM-Papier von 9×45 cm in Form eines 4 cm langen Streifens aufgetragene Alkaloidlösung, deren Komponenten nicht mehr als je 600 μg betragen sollen, wird nach bekannter Methode aufsteigend chromatographiert. Nach dem Trocknen bringt man die Streifen

---

[1] Fritz, J. S., and N. M. Lisicki: Analyt. Chemistry **23**, 589 (1951); vgl. diese Z. **137**, 217 (1952/53).

[2] Československ. Farmac. **5**, 84—87 (1956) [Slowakisch]. (Mit dtsch. u. engl. Zus.fass.) Staatsanst. f. Arzneimittelkontrolle, Bratislava (ČSR).

[3] Československ. Farmac. **4**, 448 (1955) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Staatl. Inst. z. Arzneimittelkontrolle Prag (ČSR).

[4] Naturwissenschaften **43**, 351 (1956). VEB Homöopharm, Dr. W. Schwabe, Leipzig.

in eine Schale mit einem Gemisch aus 12,5 ml Stammlösung D_3[1] + 25 ml Eisessig + Wasser auf 250 ml und bewegt sie 1 min lang wie beim Entwickeln von Photopapier. Man drückt dann die Chromatogramme auf Filtrierpapier ab und trocknet sie an der Luft. Nun schneidet man die Alkaloidflecke sowie gleichgroße alkaloidfreie Papierstücke mittels einer Schablone aus und extrahiert die geschnitzelten Stücke in Schliffgläsern mit je genau 5 ml Acetanhydrid. Nach $^1/_2$stündigem Schütteln läßt man eine weitere halbe Stunde stehen, gießt dann die Auszüge ab und photometriert Alkaloidlösung und Blindprobe bei 4200 Å. Durch Vergleich mit einer auf analoge Weise aus Standardlösungen gewonnenen Extinktionskurve lassen sich die gesuchten Alkaloidmengen der einzelnen Flecke ermitteln. Das Original enthält die ausführliche Beschreibung der *Trennung und Bestimmung von Hyoscyamin und Scopolamin* mit Butanol-Eisessig (4 : 1 V/V) als Entwicklungsflüssigkeit. K. Söllner

Bestimmung von Morphin in Mohnpflanzen oder Opium. C. H. van Etten, R. F. Earle, T. A. McGuire und F. R. Senti[2] befreien die zu untersuchende Lösung von störenden Beimengungen durch ein *Ionenaustauschverfahren*. In reinen Morphinlösungen ergibt sich damit eine Ausbeute von 98 ± 1,9%. Narcotin, Papaverin, Thebain setzen die Ausbeute etwas herab, Codein stört nicht. In Naturprodukten sind die Ergebnisse niedriger als bei dem Extraktionsverfahren von J. R. Matchett und J. Levine[3] (bei dem störende Substanzen mitextrahiert werden), aber um 10—40% höher als bei den Verfahren, in welchen Morphin durch Kristallisation isoliert wird. — *Ausführung.* Man extrahiert die zu untersuchende, fein zerteilte Probe mit Wasser und verwendet für die weitere Verarbeitung 5 bis 50 ml Extrakt, der 5—20 mg Morphin enthalten soll. Man läßt die Lösung durch eine 5 cm lange Säule mit dem Kationenaustauscher Dowex 50 X 1 in der H-Form (50—100 mesh) mit der Geschwindigkeit 2—4 ml/min fließen, worauf man mit 5—10 ml Wasser nachwäscht und mit 50 ml 0,5 n Ammoniakflüssigkeit eluiert. Das Eluat fließt mit der gleichen Geschwindigkeit durch eine 6 cm lange Anionenaustauschersäule (Dowex 1 X 1 in der OH-Form). Man wäscht mit Wasser nach und eluiert mit 50 ml 0,3 n Essigsäure. Das neue Eluat wird mit 3—5 ml 3 n Salzsäure zur Trockne verdampft. Man nimmt mit 5—10 ml Wasser auf, gibt auf eine 5 cm lange Entwicklersäule von Dowex 50 X 1 in der Na-Form, läßt dann 0,02 n Borsäure-Boratpuffer (p_H 8,6) durchfließen, bis das Eluat p_H 8,6 zeigt und gibt noch 30 ml mehr von dem Puffer auf. Hierauf wird das Morphin mit 225 ml 0,02 n Borsäure-Boratpuffer von p_H 9,4 eluiert. Das Eluat wird mit 3 n Salzsäure angesäuert und auf ein Volumen von 50 oder 100 ml eingeengt. In 0,1 oder 0,2 ml dieser Lösung folgt die colorimetrische Bestimmung des Morphins in Form der Nitrosoverbindung (vgl. das folgende Referat).

S. Pfeifer[4] verwendet zur *Bestimmung von Morphin in einzelnen Mohnkapseln oder Teilen derselben* (0,1—0,5 g Einwaage mit 0,3—0,9 mg Morphin) das colorimetrische Verfahren auf Grund der Nitrosoreaktion. Die Isolierung und Reinigung des Morphins kann erfolgen, indem man aus dem essigsauren Auszug der Mohnkapseln die Eiweißstoffe, Harze, Wachse und andere emulsionsbildende Stoffe mit Bleiacetat und den Bleiüberschuß mit Natriumsulfat fällt oder einfacher, indem

[1] Trabert, H.: Pharmaz. Zentralhalle (Deutschland) **93**, 465 (1954) [vgl. diese Z. **147**, 456 (1955)], jedoch mit 5,0 g krist. Eisen(II)-sulfat anstatt 0,1 g Natriumsulfit.

[2] Analyt. Chemistry **28**, 867—870 (1956). U.S. Dptm. of Agricult., Peoria, Ill.

[3] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 264 (1941).

[4] Pharmazie **11**, 387—390 (1956). Humboldt Univ. Berlin.

man die Extraktion unter Zuhilfenahme von Aluminiumoxyd „sauer" durchführt[1]. Das letzte Verfahren wird besonders empfohlen. — *Ausführung.* Man verreibt 0,2 g bei 75 °C getrocknete, fein gepulverte Mohnkapseln mit 0,5—1 ml Wasser (bei gröberem Pulver unter Zusatz von 0,5 g Quarzsand) und das Ganze nach 15 min noch mit etwa 5,0 g Aluminiumoxyd „sauer". Das erhaltene Pulver wird in ein mit Wattebausch und etwa 2—3 g Aluminiumoxyd „sauer" beschicktes Glasrohr (1,5×15 cm) gefüllt. Anschließend eluiert man mit Wasser (20 Tr./min) so, daß über dem Aluminiumoxyd immer eine Wasserschicht von 1 cm steht. Man fängt 20 ml Eluat auf, versetzt sie mit 1 ml Ammoniakflüssigkeit (DAB 6) und 2 g NH_4Cl, extrahiert mit 20, 20 und 10 ml Chloroform-Isopropanol (3 : 1) je 2 min lang, destilliert aus den vereinigten Extrakten das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand mit 0,5 ml Chloroform auf und extrahiert diese Lösung mit 15 ml 0,1 m Salzsäure. 5 ml der salzsauren, filtrierten Lösung schüttelt man 15 sec lang mit 2 ml 1%iger Natriumnitritlösung, versetzt genau 15 min nach dem Nitritzusatz mit 3 ml 10%iger NH_3-Lösung und mit 2,5 ml Wasser und mißt nach weiteren 5 min im Pulfrich-Photometer mit Filter S 47 gegen eine Vergleichslösung, die gewonnen wird, indem man 5 ml der salzsauren Lösung mit 4,5 ml Wasser und 3 ml NH_3-Lösung mischt und 5 min lang im siedenden Wasserbad erwärmt. — Dieses Verfahren, das Bleiacetatverfahren, die Arbeitsweise von E. Wegner[2] und das gravimetrische Fällungsverfahren mit Reineckesalz[3] (für das auch eine Arbeitsvorschrift gegeben wird) liefern gut übereinstimmende Resultate. K. Machner

Mutterkorn-Alkaloide. Nach J. Kolšek[4] läßt sich eine *Steigerung des Trenneffektes bei der aufsteigenden papierchromatographischen Entwicklung der Mutterkorn-Alkaloide* auf folgende Weise erreichen: Man schneidet das Ende eines 1 cm breiten Streifens von Sch. & Sch. 2043 b-Papier zu einer Zunge von 5 cm Länge und 2,5 mm Breite zu, imprägniert den Streifen durch Bestreichen mit Formamid-Äthanol (1 : 1 V/V) mit einem Pinsel und trägt kurze Zeit danach die in Chloroform oder Äther gelösten Basen mittels einer Capillare auf die Startlinie auf. Die Entwicklung erfolgt mit gereinigtem Benzol (Riedel-de Haen), reinem Chloroform oder Mischungen beider Lösungsmittel in einem Zylinder von 6 cm Durchmesser und 75 cm Höhe bei konstanter Temperatur von 20 ° C. Die nach 9 Std der Kammer entnommenen Chromatogramme, deren Lösungsmittelfront sofort markiert werden muß, zieht man zur Kenntlichmachung der Einzelalkaloide über die Oberfläche einer Lösung von van Urk-Reagens, legt sie auf eine weiße Polyvinylplatte und bestrahlt sie 3 min lang mit UV-Licht. Das Original enthält Tabellen mit den R_f-Werten der nativen Secale-Alkaloide und deren Zersetzungsprodukten.

Die Bedingungen für die quantitative Ermittlung der Mutterkorn-Alkaloide aus deren Papierchromatogrammen (P-chr) studierte J. Kolšek[5]. Da sich die üblichen auf P-chr angewandten Bestimmungsmethoden, wie Messung der UV-Fluorescenzintensität, Planimetrierung der Farbflecken oder deren colorimetrische Messung bei den Secalealkaloiden als unbrauchbar erwiesen haben, versucht Verf., die p-chr-getrennten, durch Blaufärbung mit van Urck-Reagens kenntlich gemachten Alkaloidflecken auszuschneiden und die Extinktionen der Eluate zu messen. Dabei zeigt

[1] Siehe auch Böhme, H., und R. Strohecker: Arzneimittel-Forsch. **3**, 236, 468 (1953); vgl. diese Z. **142**, 46, 448 (1954).

[2] Pharmazie **6**, 55 (1951); vgl. diese Z. **134**, 314 (1951/52).

[3] Böhme, H., und R. Strohecker: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **285**, 422 (1952).

[4] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1377—1388. Univ. Ljubljana (Jugoslawien).

[5] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1500—1511.

sich, daß durch UV-Bestrahlung der mit VAN URCK-Reagens behandelten P-chr zwar die Intensität der Blaufärbung zunimmt, daß aber andererseits die eluierten Reaktionsprodukte geringere Extinktionen aufweisen als die unbelichteten. Der Rückgang der Extinktion steigt bis zu einer UV-Belichtungsdauer von maximal 7 min, um sich bei noch länger dauernder Bestrahlung nicht mehr weiter zu verändern. Auf Grund umfangreicher, durch Diagramme und Tabellen belegter Versuche kommt Verf. zu dem Schluß, daß die Kenntlichmachung der p-chr-getrennten Mutterkornalkaloide mittels UV-Licht für deren darauffolgende quantitative Bestimmung nicht geeignet ist. Dagegen ist es möglich, das Verhältnis der Konzentrationen der einzelnen Alkaloide nach diesem Verfahren zu bestimmen. Um diese Verhältniswerte auf absolute Zahlen umrechnen zu können, ist zusätzlich die colorimetrische Bestimmung der ursprünglichen, nicht p-chr Analysensubstanz notwendig.
K. SÖLLNER

Wertbestimmung von Strychnosdrogen. K. JENTZSCH[1] untersucht eingehend die bisher angewendeten Verfahren zur *Bestimmung von Strychnin neben Brucin* in den Drogen und beschreibt dann eine von ihm entwickelte spektrophotometrische Methode, die sich eng an eine bereits früher veröffentlichte Arbeitsweise[2] anlehnt und die die Fehler der anderen Methoden vermeidet. — *Ausführung.* Man erschöpft etwa 50 mg des feinen Drogenpulvers in einem geeigneten Apparat während 2 bis 3 Std mit 5 ml eines Gemisches von 3 Tl. 96%igem Alkohol, 1 Tl. Chloroform und 0,25 Tl. 10%iger Ammoniaklösung, bringt den Auszug quantitativ in eine Porzellanschale und verdampft ihn auf dem Wasserbad zur Trockne. Der in Alkohol aufgenommene Rückstand wird nach Zusatz von 1 Tropfen 2 n Schwefelsäure erneut zur Trockne gebracht und dann mit 2 ml heißem Wasser gründlich verrührt. Man bringt Lösung und unlöslichen Rückstand in einen 50 ml-Erlenmeyer-Kolben, spült die Schale 3 mal mit je 1,5—2 ml heißem Wasser nach und alkalisiert den Inhalt des Erlenmeyer-Kolbens mit 2 Tr. 15%iger Natronlauge und 0,2 ml 33%iger Natriumcarbonatlösung. Nach Zusatz von 5,0 g Chloroform und 10,0 g Äther schüttelt man kräftig durch, trennt die Ätherschicht ab, bindet das Wasser durch Schütteln mit 0,5 g Traganth, verdampft 7,5 g der klaren organischen Lösung bis auf einige Tropfen und setzt diesen 5 ml 0,1 n Salzsäure zu. Nach Erwärmen bis zum Verschwinden des Chloroformgeruches füllt man die salzsaure Alkaloidlösung mit 0,1 n Salzsäure auf 25 ml auf. Die sorgfältig gemischte Lösung gießt man durch ein trockenes Blaubandfilter (⌀ 5,5 cm), verwirft die ersten 15 ml des Filtrates und bestimmt mit dem Rest in einer 1 cm-Küvette die Extinktionen bei 262,5 und 300 mμ im Spektrophotometer. Die Gewichtsprozente Brucin (x) im Alkaloidgemisch berechnet man nach der Formel $x = [(\log E_{300} - \log E_{262,5}) \cdot 31700 - 1000]/206$, die Brucinkonzentration g/100 ml der Probelösung (B^c) nach den beiden Formeln: $B^c = E_{262,5} \cdot x/31700$ und $B^c = E_{300}/[206 + 1000/x]$. Durch Einsetzen des Mittelwertes von B^c in die Gleichung: $S^c = [B^c(100 - x)]/x$ erhält man die Strychninkonzentration S^c in g/100 ml Probelösung. K. SÖLLNER

Curareähnliche Alkaloide verschiedener brasilianischer *Strychnos*-Arten werden von G. C. CASINOVI, M. LEDERER und G. B. MARINI-BETTOLO[3] papierchromatographisch und elektrophoretisch untersucht, besonders die Trennung quaternärer Alkaloide mit wasserhaltigen Lösungsmitteln. Verwendet werden folgende Systeme: I. Äthylacetat-Pyridin-Wasser (75:23:16,5); II. Methyläthylketon mit Wasser, das 1—3% Methanol enthält, gesättigt; III. Methyläthylketon, mit 10% Methanol enthaltendem Wasser gesättigt; IV. 5 g Natriumacetat-trihydrat in 100 ml 10%iger

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **95**, 270—284 (1956). Univ. Wien (Österr.).
[2] JENTZSCH, K.: Scientia pharmac. **19**, 219 (1951).
[3] Gazz. chim. ital. **86**, 342—349 (1956). Istit. super. Sanità, Rom (Italien).

Essigsäure gelöst und mit Amylalkohol verrührt bis zur Abtrennung des Lösungsmittels; die wäßrige Schicht wird benutzt. V. Wie IV., nur von einer Lösung von 10 g Natriumacetat-trihydrat ausgehend. Zur Papierelektrophorese werden Whatman Nr. 1, 3 oder 3 MM-Papiere (18×44 cm) verwendet, als Elektrolyt eine 5%ige Essigsäurelösung bei einer Spannung von 8 V/cm. Um die anschließende Chromatographie durchzuführen, wird ein Blatt gleicher Art an das Elektropherogramm genäht, wie dies bereits beschrieben worden ist. Die Lage der einzelnen Flecke ermittelt man durch Betrachtung im Ultraviolett. Substanzen, die stark die Wellenlänge von 260 mμ absorbieren, liefern dunkle Flecken, während die anderen durch ihre Fluorescenz festgestellt werden können. Die größten Vorteile bietet die Kombination wäßriger und organischer Lösungsmittel in zweidimensionaler Chromatographie. Im Falle quaternärer Alkaloide von *Strychnos solimoesana* benutzt man die Systeme III und V. *Guianin* gibt mit Cer(IV)-sulfat eine blauviolette Färbung. Bei Anwendung der Systeme IV und V muß vor Behandlung mit Cer(IV)-sulfat das Chromatogramm von allen Spuren Amylalkohol völlig befreit werden. Im Original sind wiedergegeben Chromatogramme mit der Verteilung der Flecken von *Fluorocurin*, *Mavacurin*, *Alkaloid D*, *Calebassin* und *Guiacurarin III* sowie von der *Fraktion* F_{10} (eine Fraktion des Alkaloidgemisches von *S. guianensis* an einer Cellulosesäule nach G. B. Marini-Bettolo und M. A. Jorio[1]). H. Freytag

Ein Verfahren zur papierchromatographischen Identifizierung von blausäurehaltigen Heterosiden gibt G. Dillemann[2] in einer vorläufigen Mitteilung an. Die Methode beruht darauf, daß die durch Emulsin in Freiheit gesetzte Blausäure mit dem Pikrinsäure-Natriumcarbonatreagens von L. Guignard[3] nachgewiesen wird. — *Ausführung.* Die im absteigenden Verfahren auf Whatman Nr. 1 mit n-Butanol, Pyridin, Wasser und Benzol (5:3:3:1) hergestellten Chromatogramme werden in den unteren Abschnitten, wohin die Heteroside gewandert sind, mit einer stark aktiven Emulsinlösung besprüht. Nach teilweisem Trocknen bei Raumtemperatur legt man die Streifen noch feucht auf horizontale Glasplatten, bedeckt mit einem Papierstreifen, der mit dem obigen Reagens getränkt und schnell fast getrocknet wurde, legt eine zweite Glasplatte darauf und beläßt 15—30 min bei 37° C. Auf gelbem Papier erscheint ein roter Fleck von Natriumisopurpurat. Man kann auch das Chromatogramm mit dem Reagens besprühen und die Emulsinlösung auf das andere Papier aufsprühen, oder man legt das Chromatogramm zwischen einen Papierstreifen mit dem Reagens und einem solchen mit der Fermentlösung.

E. Müller, Würzburg

Bestimmung von Penicillin. F. Neuwald und G. Ulex[4] empfehlen zur *Bestimmung von Penicillin (Pn) in Salben* drei Verfahren: I. Man löst 2 g Salbe (entspr. 2000 iE Pn, genau gewogen) in 40 ml Benzol und schüttelt diese Lösung mit 20 ml, dann zweimal mit je 10 ml 20%iger Kochsalzlösung aus. Die vereinigten Auszüge werden filtriert und mit NaCl-Lösung auf 50 ml ergänzt. 25 ml dieser Lösung versetzt man in einem 150 ml-Erlenmeyer-Schliffkolben mit 1,00 ml 1 n KOH-Lösung, nach 20 min langem Stehen bei 19 –20° C mit 5,0 ml Acetatpuffer p_H 4,60 (2,40 g Eisessig + 5,44 g Na-acetat in 100 ml), 1,00 ml 1 n Salzsäure und 10,00 ml 0,01 n Jodlösung. Nach weiteren 20 min titriert man mit 1 ml

[1] XIV. Congrès Int. de Chimie Pure et Appliquée, Resumés des Travaux, S. 152.

[2] Ann. pharmac. franç. **14**, 176—182 (1956). Fac. de Pharmacie, Paris, und École national. Méd. Pharm. Rouen (Frankreich).

[3] C. R. Acad. Sci. **145**, 1112 (1907), Fußnote S. 1115.

[4] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **288**, 432 –438 (1955). Kgl. priv. Apoth. Schönberg/Holstein.

Stärkelösung als Indicator den Überschuß mit 0,01 n Thiosulfatlösung aus einer Feinbürette zurück. Die restlichen 25 ml der Pn-NaCl-Lösung werden mit 5,0 ml Pufferlösung aus dem Kolben gespült und dienen ohne Inaktivierung mit KOH und Neutralisierung mit HCl als Blindversuch. Die Differenz des Thiosulfatverbrauches zwischen Blind- und Hauptversuch mal 0,4455 ergibt die Milligramme an gesamtem Pn-Natrium $C_{16}H_{17}O_4N_2S \cdot Na$. — II. Nachdem aus 4,0 g Pn-Salbe das Antibioticum nach der Technik von I. isoliert worden ist, pipettiert man 25 ml der Pn-haltigen NaCl-Lösung in einen Schütteltrichter mit 25 ml Chloroform, stellt mit 10%iger Phosphorsäure (Verbrauch etwa 0,4 ml) auf p_H 2,0 ein und schüttelt 2 min lang. Von der abgetrennten, mit 0,5 g Natriumsulfat (wasserfrei) getrockneten $CHCl_3$-Schicht schüttelt man 20 ml dreimal mit je 5 ml 0,1 n Kalilauge aus und filtriert die vereinigten alkalischen Auszüge in einen Jodzahlkolben, fügt nach 10 min 1,5 ml 1 n Salzsäure, 5 ml Pufferlösung und 10,00 ml Jodlösung zu und verfährt analog Verfahren I. Sinngemäß führt man den Blindversuch durch. — III. (in Gegenwart von Sulfonamiden): 20 ml der nach Verfahren I aus 5,0 g Probe erhaltenen getrockneten Pn-Chloroformlösung werden in einem 50 ml-Jodzahlkolben durch vorsichtige Destillation vollkommen vom Chloroform befreit, der Rückstand wird mit 1 ml Nitriergemisch (10,0 g Kaliumnitrat, 90,0 g Schwefelsäure) 30 min auf dem Wasserbade erhitzt, im Eisbad gekühlt und vorsichtig mit 2,0 ml Wasser versetzt. Nach weiterem tropfenweisen Zusatz von 2,0 ml 25%igem Ammoniak unter Eiskühlung gibt man bei Zimmertemperatur 2,0 ml 15%ige Hydroxylaminlösung zu, mischt und fügt nochmals 5,0 ml Ammoniak zu. Nach Umschwenken und 45 min langem Stehen wird mit einem geeigneten Spektrophotometer die Farbtiefe der Lösung bei 550 mμ gemessen. Die restlichen 25 ml der Pn-NaCl-Lösung inaktiviert man mit 1,0 ml 1 n Kalilauge, neutralisiert nach 15 min mit 1 n Salzsäure, extrahiert nach Verfahren II bei p_H 2,0 und führt den Blindversuch nach Verfahren III durch. Zur quantitativen Ermittlung des Pn stellt man eine Eichkurve unter Verwendung von Benzyl-Pn-Na-Standardlösungen auf. K. Söllner

Nach einer weiteren Mitteilung von F. Neuwald und G. Ulex[1] sind die oben genannten drei Verfahren im allgemeinen auch zur chemischen Wertbestimmung von Penicillin in pharmazeutischen Zubereitungen (Penicillin-Depotpräparate, Penicillin-Tabletten und Penicillin-Pastillen) geeignet. Die colorimetrische Methode III ist in allen Fällen anwendbar. K. Wagner

Zur chemischen Wertbestimmung von Benzathin-Benzylpenicillin und seiner galenischen Zubereitungen werden von F. Neuwald und G. Ulex[2] entsprechend früheren Mitteilungen[3] sowohl die jodometrische Methode als auch die colorimetrische Methode angewendet. Da diese Depotpräparate und der Saft hoch dosiert sind, muß zur Wertbestimmung stark verdünnt werden. — *Ausführung der Gesamtpenicillin-Gehaltsbestimmung.* 1. Tardocillin comp. (Dibenzyläthylendiamin-di-Penicillin G 300000 iE + krist. Procain-Penicillin G 300000 iE) mit Lösungsmittelampulle: Der Inhalt des Fläschchens wird unter Nachspülen mit etwas Wasser in einen 1000 ml-Meßkolben übergeführt, mit Wasser zur Marke aufgefüllt und durch kräftiges Schütteln gleichmäßig suspendiert. Mit 5,0 ml der Suspension (3000 iE) wird die jodometrische Bestimmung wie bereits früher beschrieben (Verfahren I) durchgeführt. (Diese 5,0 ml werden an Stelle der 25,0 ml der kochsalzhaltigen Penicillinlösung verwendet.) Weitere 5,0 ml dienen zur Feststellung des

[1] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **289**, 170—176 (1956).
[2] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **289**, 274—276 (1956).
[3] Vgl. die beiden voranstehenden Referate.

Blindwertes. 1,0 ml 0,01 n Jodlösung ist 742 iE Penicillin äquivalent. 2. Tardocillin Citole (Dibenzyläthylendiamin-di-Penicillin G 300000 iE + krist. Procain-Penicillin G 300000 iE) in spritzfertiger Suspension: Der Inhalt der Citole wird in einem 1000 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Je 5,0 ml der verdünnten Suspension werden zur jodometrischen Bestimmung bzw. zur Feststellung des Blindwertes verwendet. 3. Tardocillin-Saft, etwa 40 ml (je ml 60000 i. E. Penicillin G in Form des Dibenzyläthylendiamin-di-Penicillin G): 1,0 ml der Probe wird in einem 100 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Nach kräftigem Schütteln werden mit je 5,0 ml der Verdünnung die jodometrische Bestimmung bzw. der Blindversuch durchgeführt. — Nach den mitgeteilten Analysenzahlen liegt die Differenz in den Werten der einzelnen Bestimmungen innerhalb der bereits früher mitgeteilten Fehlergrenze. Bei Anwesenheit von Sulfonamiden, z. B. in einem Benzathin-Benzylpenicillin-Saft (Sulfa-Tardocillin forte), wird an Stelle von Verfahren I das Verfahren III (colorimetrische Bestimmung) angewendet.

K. Machner

Zur papierchromatographischen Trennung von Neomycin B und C werden die genannten Verbindungen von S. C. Pan und J. D. Dutcher[1] in ihre entsprechenden N-Acetylderivate übergeführt. — *Arbeitsweise.* Man gibt zu 1 ml der Probelösung mit einem Gehalt von 1—2 mg Neomycin/ml 0,2 ml einer 4,5 m Natriumacetatlösung oder 0,1 ml 3 m K_2HPO_4-Lösung. Unter Schütteln werden 0,1 ml Essigsäureanhydrid hinzugefügt. Geeignete Volumen der erhaltenen Lösung werden auf Filterpapierstreifen (Whatman Nr. 1) aufgetragen und unter Verwendung von Butanol-Pyridin-Wasser (60:40:30)[2] als beweglicher Phase in üblicher Weise absteigend entwickelt (Laufzeit etwa 16 Std für eine Lauflänge von 40 cm). Um eine befriedigende Trennung zu erzielen, muß das Lösungsmittelsystem täglich frisch bereitet werden. Nachstehend sind die R_f-Werte genannt: N-Acetylneomycin B 0,29, N-Acetylneomycin C 0,19. Zum Nachweis der Verbindungen werden die entwickelten Chromatogramme mit Natriumhypochlorit besprüht [5,25%ige wäßrige NaOCl-Lösung-Wasser (1:20)]. Dadurch werden die N-Acetylderivate von Neomycin B und C in die entsprechenden N-Chlorderivate übergeführt. Anschließend besprüht man die trockenen Papiere mit 95%igem Äthanol und nach dem Verdunsten des Alkohols mit Kaliumjodid-Stärke-Reagens. [1%ige Stärkelösung und 1%ige KJ-Lösung (1:1) werden gemischt. Die erhaltene Lösung soll nicht länger als 1 Woche verwendet werden.] Man erhält tiefblaue Flecke auf weißem Untergrund. Der Nachweis ist sehr empfindlich (2—4 μg N-Acetylneomycin lassen sich noch erkennen) und kann auch halbquantitativ ausgewertet werden. Dazu trägt man Bezugslösungen mit bekanntem Neomycingehalt auf ein Kontrollchromatogramm auf. Sollen Neomycine in Gärungsproben bestimmt werden, ist es ratsam, eine Vorreinigung mit Hilfe von Ionenaustauschern (Amberlite IRC-50)[3] durchzuführen.

K. Machner

Um Chlortetracyclin und Tetracyclin nebeneinander zu bestimmen, hat J. Doskočil[4] die verschiedenen Abbaugeschwindigkeiten beider Antibiotica in einer 0,2 m Trinatriumphosphatlösung ausgenützt. Chlortetracyclin zersetzt sich in

[1] Analyt. Chemistry **28**, 836—838 (1956). Squibb Inst. f. Medical Res., New Brunswick, N. J. (USA).

[2] Jeane, A., C. S. Wise and R. J. Dimler: Analyt. Chemistry **23**, 415 (1951); vgl. diese Z. **136**, 142 (1952).

[3] St. John, C. V., D. E. Flick and J. B. Tepe: Analyt. Chemistry **23**, 1288 (1951); vgl. diese Z. **136**, 465 (1952).

[4] Československ. Farmac. **5**, 321—323 (1956) [Tschechisch]. (Mit engl. u. dtsch. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. Antibiotica, Roztoky bei Prag (ČSR).

Trinatriumphosphatlösung in 30 min fast vollkommen, während das Tetracyclin unberührt bleibt. In Phosphatpufferlösung (p_H 6) verändern sich die Antibiotica nicht. Die Proben werden dann mit 2 n Salzsäure erwärmt, wodurch die intakten Antibiotica in ihre Anhydroderivate umgewandelt werden, die man spektrophotometrisch bestimmt. — *Ausführung.* Das Muster wird zu einer Konzentration von 1000 μg/ml gelöst. Je 1 ml dieser Lösung wird mit 10 ml 0,2 m Trinatriumphosphatlösung bezw. mit 10 ml 0,2 m Phosphatpufferlösung (p_H 6,0) stehengelassen. Lösungen der reinen Antibiotica werden auf dieselbe Weise behandelt. Nach 30 min bei 20—25° C werden aus jeder Lösung 2 ml mit 5 ml 2 n Salzsäure versetzt, auf dem kochenden Wasserbade 5 min erwärmt, dann abgekühlt, mit 5 ml Wasser verdünnt und bei 440 mμ im Spektrophotometer gemessen. Blindversuche werden mit getrennten Antibioticis in Pufferlösungen und 2 n Salzsäure ohne Erwärmen durchgeführt. Aus den so gewonnenen Werten werden die Gehalte in üblicher Weise aus 2 Gleichungen mit 2 Unbekannten berechnet. Die Methode dient zur Bestimmung im fermentierten Nährboden. Z. Stejskal

4. Analyse von biologischem Material

Literatur. M. Büchner und W. Schöne, *Leitfaden der Chemie für medizinische Berufe, mit einem Anhang über die Grundlagen moderner chemischer Arbeitsmethoden im Klinik-Laboratorium.* X, 209 Seiten mit 65 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden u. Leipzig 1955. Preis geb. 10,50 DM, br. 9,50 DM.

Mit diesem Buch wenden sich die Verff. besonders an Studierende medizinischer Fachschulen, wie sie im Vorwort betonen. Für die Darstellung des gesamten Stoffes der Chemie mit besonderer Berücksichtigung der klinisch-medizinischen Seite bleibt bei dem relativ geringen Buchumfang (209 S.) wenig Raum für Einzeldarstellungen. Es ist aber erstaunlich, daß trotz dieser Kürze beispielsweise die Trennungsgänge der qualitativen Analyse und einige Untersuchungsverfahren der organischen Chemie (z. B. die N-Bestimmung nach Kjeldahl, Unterscheidung von tierischen und pflanzlichen Fetten) in Details beschrieben werden. Im Anhang sind die Grundlagen moderner chemischer Analysenmethoden im klinischen Laboratorium ausführlich dargestellt. Für die Papierchromatographie stehen allein 10 Seiten zur Verfügung, für die Papierelektrophorese sind es 6 Seiten. Auch Polarographie und insbesondere die elektrochemischen Grundlagen der p_H-Messung sind — ihrem praktischen Wert entsprechend — im Anhang gebührend berücksichtigt worden. — Das Buch dürfte vor allem als Nachschlagewerk und Repetitorium für ärztliche Helfer gute Dienste leisten. R. Ritter

H. M. Rauen, *Biochemisches Taschenbuch.* Mit einem Geleitwort von Richard Kuhn. XVI, 1332 Seiten mit 352 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1956. Preis 69,— DM.

Das Biochemische Taschenbuch bildet ein Gegenstück zu dem bekannten Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Es soll wie dieses ein handliches Nachschlagewerk sein, um den Biochemiker bei seinem experimentellen Arbeiten zu unterstützen. Den größten Raum in dem Buch nehmen die Zusammenstellungen der physikalischen und chemischen Daten der chemischen Verbindungen ein, wobei die Elemente und anorganischen Verbindungen nur etwa 30 Seiten, die organischen Verbindungen aber 514 Seiten beanspruchen. Die organischen Verbindungen sind nicht alphabetisch, sondern in Anlehnung an das Beilstein-System nach Körperklassen zusammengefaßt, so daß verwandte Verbindungen leicht miteinander verglichen werden können. Das ausführliche Sachverzeichnis am Schluß des Handbuchs

ermöglicht zusätzlich das rasche Auffinden jeder einzelnen Verbindung. Der biologische Teil des Handbuches (436 Seiten) ist eingeteilt in die Kapitel Nahrung und Ernährung, Tierversuche, Körper- und Zellbestandteile, biologische Strukturen, biologische Funktionen und ein Kapitel über Arbeiten im Laboratorium (Gefriertrocknung, Ionenaustauscher, Chromatographie, Gegenstromverteilung, Gläser usw.). Vom weiteren Inhalt des Werkes sei noch auf die Abschnitte physikalische Chemie und Radioaktivität (130 Seiten), räumliche Struktur der Stoffe sowie auf den Abschnitt über die statistischen Auswertungsmethoden (83 Seiten) aufmerksam gemacht. Soweit notwendig, enthalten einzelne Kapitel ausführliche Literaturhinweise, die bis in die jüngste Zeit fortgeführt sind. Durch Zusammenarbeit zahlreicher Fachleute ist in dem Taschenbuch ein Werk entstanden, das bald für den Biochemiker unentbehrlich sein dürfte. Das Taschenbuch kann aber auch jedem Chemiker und den Angehörigen der angrenzenden Disziplinen (Medizin, Pharmakologie, Pharmazie usw.) als wertvolles und vielseitiges Nachschlagewerk sehr empfohlen werden. A. KURTENACKER

Zur colorimetrischen Mikrobestimmung des Phosphors in biologischem Material mit Hilfe von Molybdänblau, empfiehlt J. CARLES[1] das von ihm etwas abgeänderte offizielle amerikanische Molybdänblau-Verfahren[2]. — *Ausführung.* Man verascht die Substanz bei 560—570° C, fügt 1—2 Tropfen Überchlorsäure hinzu, raucht ab und verdünnt die Lösung, die < 10 μg P enthalten soll, auf 4 ml. Die Lösung wird mit 1 ml 3 n Schwefelsäure angesäuert, mit 1 Tropfen 0,2%iger Natriumalizarinsulfonatlösung versetzt, mit 1 ml 3,6 n Natronlauge unter Rühren alkalisch gemacht und mit 1 n Schwefelsäure möglichst exakt neutralisiert. Dann wird die Lösung 5 min im siedenden Wasserbad erhitzt, mit 1 ml der 1 : 10 verdünnten Molybdänblaulösung (siehe unten) versetzt und weitere 20 min im Wasserbad belassen. Nach dem raschen Abkühlen wird auf 10 ml verdünnt und die Lichtdurchlässigkeit bei 650 bis 700 mμ (Rotfilter) gegen eine Vergleichslösung aus den Reagentien und destilliertem Wasser gemessen. Mit Lösungen bekannten Gehalts wird eine Eichkurve aufgestellt. Wesentlich ist, daß alle Proben vollkommen gleichartig erhitzt werden. Das Verfahren ermöglicht die Durchführung von 20 Bestimmungen in 1 Std; die Genauigkeit beträgt 0,1 μg. — Zur Darstellung der Molybdänblaulösung werden 9,78 g MoO_3 mit 150 ml 36 n Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst. Nach dem Abkühlen auf etwa 60° C wird die Lösung mit 440 mg metallischem Molybdän versetzt, bei 60—66° C geschüttelt, bis alles gelöst ist, und im Meßkolben mit der konz. Schwefelsäure auf 250 ml verdünnt. 1 ml dieser Lösung wird nach dem Verdünnen mit Permanganat titriert. Ist der Titer größer als 0,111 n, so werden einige Tropfen Schwefelsäure hinzugefügt, ist er kleiner als 0,109 n, so wird ein Teil der Flüssigkeit herausgenommen, bei 60° C etwas Mo darin gelöst und dann wieder zur Hauptmenge gegeben. Von der Lösung, die in dieser Konzentration beliebig haltbar ist, wird für die Analyse 1 ml mit 9 ml Wasser verdünnt. G. DENK

Zur Analyse radioaktiver Phosphate in Gehirnextrakten wendet P. J. HEALD[3] die Trichloressigsäureextraktion an, die bessere Resultate gibt als die Extraktion mit Perchlorsäure. Wesentlich ist ferner die Aufteilung der verschiedenen Phosphatfraktionen in 2 Gruppen durch Bariumfällung. — *Arbeitsweise.* 200—300 mg frisches Gehirngewebe werden in 3 ml eiskalter 10%iger (Gew./Vol) Trichloressigsäure (TCE) fein suspendiert und 15 min mit 25000 g bei — 5° C zentrifugiert. Der

[1] Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **38**, 255—257 (1956). Inst. Catholique, Toulouse.

[2] *Association of Official Agricultural Chemists*, Official Methods of Analysis 7 th Edit., p. 335 (Washington 1950).

[3] Biochemic. J. **63**, 235—242 (1956). Maudsley Hosp. London, S. E. 5.

Rückstand wird mit 2 ml 5%iger (Gew./Vol) TCE wie oben behandelt. Die vereinigten Überstände bringt man mit 5 n und 0,1 n Kalilauge gegen Phenolphthalein auf rosa, setzt 1 ml 25%ige (Gew./Vol.) Bariumacetatlösung zu, läßt 15 min bei 0° C stehen und zentrifugiert 15 min mit 4500 g bei 0° C. Den Rückstand löst man in 2 ml 0,1 n Salzsäure und fällt bei p_H 8,0 mit 0,1 ml Bariumacetatlösung. Nach 15 min bei 0° C zentrifugiert man wieder und erhält die in Wasser unlöslichen Bariumsalze. Die vereinigten Überstände werden mit 5 Volumina 95%igem (Gew./Vol.) Äthanol gefällt und mit 5 n Kalilauge auf rosa gegen Phenolphthalein gebracht. Nach 1—2 Std bei 0° C zentrifugiert man und erhält so die in Wasser löslichen, in Äthanol aber unlöslichen Bariumsalze. Die in Wasser unlösliche Fraktion wird in 3 ml Wasser suspendiert und 3—5 min bei 2° C mit 200—300 mg Zeo-Karb 315 (H^+) (90—120 mesh) geschüttelt. Dann wird zentrifugiert und zweimal mit 2 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten Überstände versetzt man mit 1 Tropfen konz. Ammoniak, friert bei — 20° C ein und trocknet im Vakuum bei 2° C über Phosphorpentoxyd. Der in 0,1 oder 0,2 ml Wasser aufgenommene und von Verunreinigungen abzentrifugierte Rückstand wird zur Papierelektrophorese benutzt. Die in Wasser lösliche, mit Äthanol gefällte Fraktion löst man bei 0° C in 3 ml Wasser und schüttelt 1 min mit 200—300 mg Zeo-Karb 315 (NH_4^+), zentrifugiert sofort bei 0° C, extrahiert zweimal mit 2 ml eiskaltem Wasser und behandelt die Überstände wie oben. Wegen der leichten Zersetzbarkeit von Kreatinphosphat muß man möglichst schnell arbeiten. Die weitere Aufteilung erfolgt in bekannter Weise papierelektrophoretisch. Zur Bestimmung der Radioaktivität (^{32}P) wird vorher naß verascht. E. Müller, Würzburg

Eine Mikromethode zur Titration nichtspezifischer Kälteagglutinine (Autoagglutinine) gibt G. Trönnberg[1] an. Es handelt sich dabei um eine Modifikation der von G. Trönnberg[2] angegebenen Makromethode. — *Ausführung.* Mit drei 0,125 ml-Pipetten (J. Ström[3]) mischt man 4 Volumina Blut mit 1 Volumen 3,8%iger Natriumcitratlösung. Nach Bestimmung der Senkung zentrifugiert man in graduiertem Zentrifugenglas und hebert das Plasma mit einer Pipette vorsichtig ab. In jedes von 5 Gläschen (~ 55 × 10 mm) gibt man 0,3 ml physiologische Kochsalzlösung, setzt dem ersten 0,1 ml des Citratplasmas zu, mischt, gibt 0,3 ml dieser Mischung in das nächste Gläschen und so fort. Das letzte Glas, in dem sich 0,6 ml einer 1 : 64 Verdünnung befinden, hebt man verschlossen für gegebenfalls nötige weitere Verdünnung auf. Der Erythrocytenrückstand (~ 0,15 ml) wird mit physiologischer Kochsalzlösung auf 15 ml verdünnt. Nach Mischen werden 10 ml verworfen und 5 ml mit der gleichen Menge physiologischer Kochsalzlösung versetzt (~0,5%ige Suspension). Von der Suspension setzt man dem ersten Röhrchen 0,1 ml, den anderen je 0,3 ml zu und läßt sie 8—24 Std bei 2—5° C stehen. Beurteilung: 5 +, wenn die Erythrocyten eine Scheibe gebildet haben, die beim Schütteln nicht zerbricht; 4+, die Scheibe zerbricht beim Schütteln in große Stücke; 3+, sie zerbricht in „makroskopische" Stücke; 2+, sie zerbricht in „submakroskopische" Stücke, die nur mit der Lupe leicht erkennbar sind; 1+, sie zerbricht in so kleine Stücke, daß sie nur mit der Lupe wahrnehmbar sind. 3+ ist die Grenze positiver Reaktion, und beim Ablesen sollen die Proben sich nicht erwärmen. E. Müller

Eine histochemische Ultraviolett-Reaktion auf ungesättigte Fette nach Schiff (UVS) geben W. D. Belt und E. R. Hayes[4] an. Die Reaktion beruht wahrschein-

[1] Scand. J. Clin. Laborat. Invest. 8, 170—171 (1956).
[2] J. Clin. Lab. Invest. 2, 74 (1950).
[3] Acta paediatrica **XIV**, 568 (1933).
[4] Stain Technol. **31**, 117—122 (1956). State Univ. Columbus, Ohio (USA).

lich darauf, daß durch die UV-Bestrahlung die Doppelbindungen oxydativ gespalten werden und Aldehyde entstehen. Somit ist diese Reaktion ein histochemisches Äquivalent für die Jodzahlbestimmung. Die Färbung verblaßt mitunter in einigen Tagen. — *Ausführung.* Die Gewebe werden 12—18 Std in kaltem, neutralem, 10%ig wäßrigem Formalin fixiert, mit dem Gefriermikrotom geschnitten und die Schnitte in Wasser in einer offenen, flachen Schale der UV-Bestrahlung ausgesetzt, deren Zeitdauer empirisch zu ermitteln ist. Man behandelt 15 min mit Schiffs Reagens, spült 3mal je 3 min in schwefliger Säure, dann in destilliertem Wasser und bettet in wäßrigem Medium ein. E. Müller, Würzburg

Zur papierchromatographischen Bestimmung der Aminosäuren im Urin geben L. G. Smirnova und Z. S. Čulkova[1] einige Anweisungen. Das Papier wird zunächst mit einer Lösung des Dinatriumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure und anschließend mehrmals mit Wasser behandelt. Als Fließmittel dient das Gemisch n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5). Das Gemisch wird geschüttelt und im Scheidetrichter nach Entmischung die untere Schicht abgelassen, die obere (mit Wasser gesättigter Alkohol) verwendet. — Aus dem frischen oder gekühlten Harn werden die Urate abfiltriert, sodann kocht man behutsam und filtriert die Eiweißstoffe ab. Tropfen des Filtrates werden auf Papierstreifen (5×25—30 cm), wenn nötig wiederholt (bei breiteren Streifen in 2,5 cm Entfernung), aufgetragen. Sobald (nach etwa 5—6 Std) die Lösung etwa 20—23 cm hoch gestiegen ist, wird getrocknet und das Chromatographieren 2—3mal wiederholt. Nach nochmaligem Trocknen entwickelt man durch Aufsprühen einer 0,2%igen Ninhydrinlösung in dest. Aceton und 5—10 min langem Trocknen bei 50—60° C. Die Farbtönungen werden mit Vergleichspapieren (Aminosäuren) verglichen. A. v. Wilpert

Elektrophorese von Kationproteinen auf Filtrierpapier. K. J. Monty, M. Morrison, E. Alling und E. Stotz[2] beschreiben die Papierelektrophorese von Kationproteinen unter Ausschaltung der kationaktiven Adsorptionswirkung des Papieres. Das Papier (Whatman 3 MM) wird hierzu 5—10 min in einer Lösung von 1 g Octadecyldimethylbenzylammoniumchlorid in 100 ml (bei 40—50° C gelöst) vorbehandelt, anschließend kräftig mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr raucht (mehrere Stunden), und an der Luft getrocknet. Der mit der Probe von 0,02 ml beschickte Papierstreifen (15×5 cm) wird dann zwischen siliconisierten Glasplatten nach H. G. Kunkel und A. Tiselius[3] und mit Phosphatpuffer von p_H 6,8 (Ionenstärke 0,05) befeuchtet, bei Raumtemperatur mit 10 V/cm elektrolysiert (15—20 min). Gefärbt wird mit 0,1%iger Bromphenolblaulösung in 95%igem, mit Sublimat gesättigtem Äthylalkohol. Überschüssige Farblösung wird mit 0,5%iger Essigsäure ausgewaschen. Das Imprägniermittel wird zuvor durch Waschen mit 95%igem Äthylalkohol (90 min) entfernt. An Testversuchen mit Cytochrom c werden am imprägnierten Papier von der Konzentration unabhängige und der Dauer der Elektrophorese streng proportionale Wanderweiten erhalten. Auch die Schwanzbildung tritt verringert auf (Ausnahme: Methämoglobin).
K. Cruse

Die Trennung und Bestimmung der Zuckerkomponenten von Mucoproteinen geben A. Gottschalk und G. L. Ada[4] an. Die Methode beruht darauf, daß einmal der Gesamtzucker eines Mucoproteins ohne die Aminozucker mit der Orcinprobe

[1] Laborat. Delo **1956**, H. 1, 3—6 [Russisch]. Gesundh.-Min. UdSSR, Moskau.
[2] J. biol. Chemistry **220**, 295—302 (1956). Univ. Rochester, N. Y. (USA).
[3] J. gen. Physiol. **35**, 89 (1951).
[4] Biochemic. J. **62**, 681—686 (1956). W. & E. Hall: Inst. Medical Res., Melbourne (Australien).

nach L. F. Hewitt[1] bestimmt wird. Der experimentelle Fehler dieser Methode liegt bei ± 3%, ihre Ergebnisse werden als „Orcinwert" bezeichnet. Mitunter erfolgt eine zweite Gesamtzuckerbestimmung mit der Tryptophanmethode von J. Badin, C. Jackson und M. Schubert[2]. Die Werte der beiden Methoden differieren innerhalb 6%. Zum anderen bestimmen Verff. nach Hydrolyse die Aminozucker. Die Hexosamine werden nach L. A. Elson und W. T. J. Morgan[3] bestimmt; gelegentlich werden sie vorher nach N. F. Boas[4] über Dowex 50 gereinigt. Die Bestimmung von N-Acetylhexosaminen geschieht nach W. T. J. Morgan und L. A. Elson[5], und die der Uronsäuren nach Z. Dische[6]. Die papierchromatographische Trennung der einzelnen Zucker erfolgt im wesentlichen nach A. Gottschalk[7], also eindimensional absteigend auf Whatman-Papier Nr. 1 mit Butanol-Eisessig-Wasser (4 : 1 : 5) oder Butanol-Pyridin-Wasser (6 : 4 : 3) als Lösungsmittel. Zur Identifizierung der Hexosamine werden sie nach S. Gardell, F. Heljkenskjold und A. Rochnovlund[8] mit Ninhydrin zu den entsprechenden Pentosen oxydiert und als solche chromatographisch bestimmt. Die Durchführung der Untersuchung, die besonders darauf bedacht ist, schonend zu hydrolysieren und eine Reaktion der frei gewordenen Aminosäuren und Zucker miteinander zu vermeiden, besteht aus 5 Schritten. 1. Hydrolyse des Mucoproteins. 2. Nach Neutralisieren Gefriertrocknung. 3. Äthanolfällung störender Substanzen. 4. Reinigung über Dowex 50, Gefriertrocknung, mit Natriumcarbonat auf p_H 5,0 bringen und Vakuumtrocknung. 5. Aufnehmen der Zucker in Wasser, Ermittlung des „Orcinwertes", Papierchromatographie und Bestimmung nach dem oben angegebenen Verfahren. Zur Untersuchung gelangen Thyroglobulin, Mucoprotein aus Rindersubmaxillaris und Ovomucoid. Bei keiner der 3 Substanzen läßt sich Hexuronsäure nachweisen. Die Zucker werden zu 70 bis 90% erfaßt. Die umfangreichen Einzelheiten mögen im Original eingesehen werden. E. Müller

Die chromatographische Trennung der Glucuronide von Harn-Ketosteroiden beschreiben R. W. H. Edwards und A. E. Kellie[9]. Aus dem 11-Tageharn eines Patienten, der 100 mg Testosteronpropionat/Tag bekommt, wird ein Trockenextrakt nach R. W. H. Edwards, A. E. Kellie und A. P. Wade[10] hergestellt. Die Trennung des Produktes erfolgt nach einem modifizierten Verfahren von A. Girard und G. Sandulesco[11]. Der Ketontrimethylaminoacetohydrazid-Komplex und die Nichtketone werden mit 10%iger Ammoniumsulfatlösung und Äther-Äthanolgemisch (3 : 1) getrennt. Die Komplexhydrolyse bei p_H 2 ist ohne Einfluß auf die Glucuronidbindung. Die Trennung der Konjugate erfolgt an einer Kieselsäuresäule (20 × 0,9 cm ⌀) mit wäßriger 0,1 n Natriumacetatlösung (0,6 ml/g) als stationärer Phase. Eluiert wird mit Chloroform + 2 Vol.% Äthanol und mit 0,4 Vol.%iger Essigsäure. Verff. hydrolysieren die Glucuronide teils durch Kochen mit Säure, teils fermentativ. Die gute Trennwirkung geht aus einer graphischen Darstellung hervor. Einzelheiten sollen später veröffentlicht werden. E. Müller

[1] Biochemic. J. **31**, 360 (1937).
[2] Proc. Soc. exp. Biol. N. Y. **84**, 288 (1953).
[3] Biochemic. J. **27**, 1824 (1933); vgl. diese Z. **103**, 376 (1935).
[4] J. biol. Chemistry **204**, 553 (1953).
[5] Biochemic. J. **28**, 988 (1934); vgl. diese Z. **105**, 302 (1936).
[6] J. biol. Chemistry **167**, 189 (1947).
[7] Biochemic. J. **61**, 298 (1955).
[8] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **4**, 970 (1950).
[9] Chem. and Ind. **1956**, 250—251. Middlesex Hosp. Medical School, London W. 1.
[10] Mem. Soc. Endocrinol. Nr. **2**, 53 (1953).
[11] Helv. chim. Acta **19**, 1095 (1936).